

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA TIERRA, ASTRONOMÍA Y ASTROFÍSICA II
(ASTROFÍSICA Y CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA)



TESIS DOCTORAL

**Mejora de la modelización de metales pesados
en la atmósfera. Aplicación a la Península Ibérica**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTORA

PRESENTADA POR

María Ángeles González Serrano

Directores

Marta García Vivanco
Francisco Valero Rodríguez

Madrid, 2014

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Físicas

Departamento de Física de la Tierra, Astronomía y Astrofísica II
(Astrofísica y Ciencias de la Atmósfera)



MEJORA DE LA MODELIZACIÓN DE METALES PESADOS EN LA ATMÓSFERA. APLICACIÓN A LA PENÍNSULA IBÉRICA

Memoria presentada para optar al grado de Doctor por

M^a ÁNGELES GONZÁLEZ SERRANO

Bajo la dirección de los Doctores

MARTA GARCÍA VIVANCO Y FRANCISCO VALERO RODRÍGUEZ

Madrid, 2014



VºBº de los directores:

Dra. Marta García Vivanco

Dr. Francisco Valero Rodríguez

La investigación presentada en esta Tesis Doctoral se ha realizado en la Unidad de Modelización y Ecotoxicidad de la Contaminación Atmosférica del Departamento de Medio Ambiente de CIEMAT.

*A mis padres Tomás y Ángeles
y a mi hermano Mario*

AGRADECIMIENTOS

Me encuentro delante de esta página en blanco que cierra una de las etapas más importantes de mi vida. Esta Tesis Doctoral no ha sido sólo un fin en sí misma, sino también un camino, una vía que me ha permitido adquirir una gran cantidad de conocimientos que me han formado como investigadora y como persona. Han sido años de trabajo y esfuerzo que, por suerte, he compartido con muchas personas a las que quiero agradecer su apoyo incondicional.

Quisiera dar las gracias a mi directora, Marta García, por brindarme la oportunidad de realizar esta tesis y guiarme en todo momento con infinita paciencia. Sin tu conocimiento, tus consejos y tu ayuda, nada de esto habría sido posible. También a mi codirector, Francisco Valero, por confiar en mi trabajo desde el primer momento.

Al programa Consolider del Ministerio de Economía y Competitividad y al proyecto CSD 2007-00050 "Supercomputación y E-Ciencia", por la financiación de este trabajo.

A los Dres. Xavier Querol y Andrés Alastuey (de IDÆA-CSIC), al Dr. Jesús D. de la Rosa (de CIQSO - Unidad Asociada CSIC-UHU "Contaminación Atmosférica" de la Universidad de Huelva), y al Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, por los datos de medidas de metales pesados facilitados, imprescindibles para realizar esta tesis. Y al Dr. Ilyia Ilin (de MSC-E, EMEP) por los datos de emisiones del inventario TNO prestados así como otras discusiones en cuanto a la consideración de emisiones naturales de metales.

A mis compañeros del grupo de Modelización y Ecotoxicidad de la Contaminación Atmosférica de CIEMAT, por acogerme y tratarme como a uno más desde el día en que llegué. Gracias especialmente a Fernando Martín, por permitirme desarrollar este trabajo en este magnífico grupo. A Inma, por prestarme tu inestimable ayuda siempre la he necesitado. A José Luis, Alberto, Juan Luis, Manu, Oier y Begoña, gracias por vuestro apoyo y por todos los momentos compartidos.

A mis chicas belmonteñas, Nohelia, Elena, Cristina, M^a José, Gracia y Vero, por estar ahí, por escucharme, por animarme y por aguantarme (esto se merece unos cuantos montajes y otro viaje, ¿eh?) A Auro y Santi, gracias por acompañarme y alentarme, esto habría sido mucho más difícil sin vosotros, y a Isa, por todos los cafés, las charlas y las risas en la barandilla (vamos a tener que buscar una nueva). Tenéis que saber que Madrid siempre será vosotros. A Irene, por permanecer agarrada a mi mundo, por estar tan cerca estando tan lejos. A Gerardo y Violeta, y a toda esa gente que me ha dado su estrella durante todos estos años: gracias por vuestros pequeños grandes gestos.

A Carol, por todo, por ser tan fuerte y contagiarme a mí esa fuerza. Sabes que no eres sólo mi prima, eres mucho más que eso. Gracias también a toda mi familia, por su enorme apoyo y sus inagotables ánimos (al próximo "Ronco" pienso ganar, os aviso).

Y a mis padres y a mi hermano. Gracias por todo. Gracias por confiar en mí, por apoyarme en todas mis decisiones, por reflatarme cuando me estaba hundiendo, por ayudarme a llegar a donde estoy. Sin vosotros, no habría ninguna página en blanco que rellenar.

ABSTRACT

Heavy metals are emitted to the atmosphere by anthropogenic and natural emissions, normally joined to particles. **Pb, Cd, As, Ni, Cu, Cr, Zn** and **Se** are considered as a risk for human health, animals, plants and ecosystems, especially if those particles are small, as they can be introduced in organisms more easily than coarse particles. Heavy metals are included in regional models as fine particles, although some studies (Allen et al., 2001; Kuloglu & Tuncel, 2005) show that they can be present also in the coarse fraction.

Metals have been included in 2010 as fine particles in the **CHIMERE** model (Menut et al., 2013), in a special version developed in CIEMAT (Vivanco et al. (2011); González et al. (2012)). In this work, two new metal species have been incorporated in the model: a fine fraction (metallic particles with diameter below 2.5 μm) and a coarse fraction (metallic particles with diameter between 2.5 and 10 μm), to properly investigate effects of metals on health and ecosystems. The new species are implemented in CHIMERE taking into account the size distribution of each metal, using the sectional aerosol module of the model. Previous studies Allen et al., 2001; Kuloglu & Tuncel, 2005; Witt et al., 2010) and some metal measurements in fine and coarse fraction at the Barcelona monitoring site from 2005 to 2010 (recorded by IDÆA-CSIC group) were used.

It was necessary to disaggregate total anthropogenic emissions (taken from national and European inventories) in the two new fractions (fine and coarse). A correspondence between emissions and measured concentrations was assumed. The coarse/fine fraction found from observations at Spanish monitoring sites was applied to anthropogenic emissions as a first approach. Then, this fraction was adjusted to SNAP activities. Only days with low Al_2O_3 concentration in the coarse fraction were used in order to select data with significant anthropogenic contribution.

Natural emissions can be as large as anthropogenic ones (Nriagu, 1989; Richardson et al., 2001; Pacyna and Pacyna, 2001). For this reason, metal resuspension, the main natural emissions, were also included in the model. The dust resuspension parametrization included in CHIMERE was used to calculate metal resuspension, taking into account the metal-content in soils (Richardson et al., 2001; Navas and Machín, 2002; Roca-Pérez et al., 2010).

CHIMERE model coupled to WRF meteorological model, was applied to simulate metal concentration over the full year 2009 for 6 domains EU05, SP02, CAT075, CAT025, HU075 and HU025). As anthropogenic emissions in the Spanish area, information from Spanish Ministry of Agriculture, Food and Environment (MAGRAMA) was used, and for the rest of the European domain EMEP (for Pb and Cd) and TNO (for As, Ni, Cu, Cr, Zn and Se) data base were considered. These emissions were spatially and temporally disaggregated, considering land use information and seasonal/hourly profiles. No boundary conditions for metals were used. Three simulations were done: (1) a basic configuration **[B]**, with metals as an unique fine specie; (2) a fine/coarse configuration, **[F+C]**, with metals defined as two species, fine and coarse fraction; and (3) a fine/coarse configuration with natural emissions, **[F_N+C_N]**.

CHIMERE estimations were evaluated with metal daily concentrations measured at some Spanish monitoring sites from MAGRAMA, EMEP, IDÆA-CSIC and CIQSO networks. Maps with annual concentration values, time series and statistics values are presented. First, thirteen background stations (Niembro, Campisábalos, San Pablo de los Montes, Víznar, Els Torms, Mahón, Montseny, Alcalá de Guadaira, Carranque, Lepanto, Príncipes, Ronda del Valle and San Fernando) were used for a general evaluation in SP02, only with metal concentration in PM10. Then, another evaluation in CAT025 and HU025 was done, using PM10 and PM2.5 data from background and industrial monitoring sites (Barcelona, Montseny, Alcalá de Guadaira, Príncipes, San Fernando and Campus del Carmen).

Pb, Cd, As and Ni observations were well reproduced by CHIMERE, specially for background rural sites, while Cu, Cr, Zn and Se showed the worst results with high underestimation (except for Se). This underestimation seems to be mainly related to emissions; as Chen et al. (2013) showed, Cr emissions in a similar area were found to be much higher than those considered in this study. Metal resuspension due to dust flux included in **[F_N+C_N]** configuration improved some temporal series, especially for As.

Índice

ÍNDICE DE TABLAS	ix
ÍNDICE DE FIGURAS	xiii

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN	1
1.1 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA	1
1.2 CARACTERÍSTICAS DE LOS METALES PESADOS	4
1.3 MODELOS DE CALIDAD DEL AIRE	10
1.4 REVISIÓN DE LOS ESTUDIOS CON METALES PESADOS MEDIANTE MODELIZACIÓN	12
1.5 OBJETIVOS DE LA TESIS	14
1.6 RESUMEN	15

CAPÍTULO 2

TRATAMIENTO DE LAS PARTÍCULAS EN EL MODELO CHIMERE	17
2.1 INTRODUCCIÓN	17
2.2 FORMULACIÓN DE LOS PROCESOS FÍSICOS QUE AFECTAN A LAS PARTÍCULAS EN CHIMERE	19
2.2.1 Advección y difusión	19
2.2.2 Coagulación	21
2.2.3 Emisiones de polvo	22
2.2.4 Depósito	25
2.3 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS	29
2.3.1 Metales pesados	32
2.4 RESUMEN	33

CAPÍTULO 3

MEJORAS EN EL MODELO CHIMERE I. INTRODUCCIÓN DE LAS FRACCIONES FINA Y GRUESA DE LOS METALES **35**

3.1	INTRODUCCIÓN	35
3.2	NUEVA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE LOS METALES	36
3.2.1	Estudio de la distribución de tamaños en España	41
3.3	TRATAMIENTO DE LAS EMISIONES ANTROPOGÉNICAS CONSIDERANDO LAS FRACCIONES FINA Y GRUESA	47
3.4	RESUMEN	55

CAPÍTULO 4

MEJORAS EN EL MODELO CHIMERE II. INTRODUCCIÓN DE EMISIONES NATURALES DE METALES **57**

4.1	INTRODUCCIÓN	57
4.2	IMPORTANCIA DE LAS EMISIONES NATURALES	58
4.3	IMPLEMENTACIÓN EN EL MODELO CHIMERE DEL PROCESO DE RESUSPENSIÓN DE METALES	60
4.4	EMISIONES NATURALES PARA ESPAÑA EN 2009	63
4.5	RESUMEN	72

CAPÍTULO 5

EVALUACIÓN DE LA NUEVA VERSIÓN PARA METALES PESADOS DEL MODELO CHIMERE **73**

5.1	INTRODUCCIÓN	73
5.2	METODOLOGÍA	74
5.2.1	Condiciones de simulación	74
5.2.2	Evaluación	82
5.3	ANÁLISIS DE LAS EMISIONES ANTROPOGÉNICAS	87
5.4	RESULTADOS OBTENIDOS EN LAS DISTINTAS SIMULACIONES EJECUTADAS CON EL MODELO CHIMERE	104
5.4.1	Plomo	104
5.4.2	Cadmio	110
5.4.3	Arsénico	115
5.4.4	Níquel	120
5.4.5	Cobre	125

5.4.6 Cromo	130
5.4.7 Zinc	135
5.4.8 Selenio	140
5.5 EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS	145
5.5.1 Plomo	146
5.5.2 Cadmio	162
5.5.3 Arsénico	177
5.5.4 Níquel	190
5.5.5 Cobre	202
5.5.6 Cromo	213
5.5.7 Zinc	224
5.5.8 Selenio	235
5.6 RESUMEN	243

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES	245
---------------------	------------

REFERENCIAS	255
--------------------	------------

ANEXOS	265
---------------	------------

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Resumen y características de los modelos que incluyen modelización de metales pesados	13
Tabla 2.1. Intervalos de la distribución de tamaños de CHIMERE.	31
Tabla 2.2. Diámetro medio y desviación geométrica estándar de las partículas.....	32
Tabla 3.1. Comparativa de la nueva nomenclatura frente a la antigua de los metales pesados en CHIMERE.....	36
Tabla 3.2. Intervalos de tamaños considerados por CHIMERE para una distribución en 6 sectores.	37
Tabla 3.3. Diámetro medio aerodinámico de algunos metales en la atmósfera (adaptada de Finlayson and Pitts, 2000).	40
Tabla 3.4. Relación de estaciones españolas con datos de metales en PM10 y PM2.5. En rojo aparecen marcadas las estaciones que tenían además datos de metales en PM1.....	41
Tabla 3.5. Comparativa entre los distintos estudios de grupos de metales según su tamaño. ..	44
Tabla 3.6. Grupos de metales según su tamaño elegidos para este trabajo	45
Tabla 3.7. Nuevos valores para el diámetro medio y desviación geométrica estándar de los metales.....	47
Tabla 3.8. Porcentaje medio de cada tamaño para los metales considerando sólo los días con alto contenido antropogénico	53
Tabla 3.9. Porcentaje medio de cada tamaño para los metales según trabajos publicados	53
Tabla 3.10. Sectores de actividad o SNAP.....	54
Tabla 4.1. Resumen y características de los modelos que incluyen modelización de metales pesados.	55
Tabla 4.2. Valor medio de las emisiones globales de origen natural y antropogénico de los metales	56
Tabla 4.3. Valor medio global de las distintas fuentes de emisión de origen natural de los metales.....	57
Tabla 4.4. Concentración en suelos en distintas regiones de los metales pesados.....	59
Tabla 4.5. Concentración en suelos elegida para los metales pesados.....	60
Tabla 5.1. Características de los dominios utilizados en las simulaciones con CHIMERE.....	74
Tabla 5.2. Características de las simulaciones realizadas con CHIMERE	77
Tabla 5.3. Características de los dominios utilizados en las simulaciones meteorológicas con WRF	78
Tabla 5.4. Relación completa de estaciones de medida de la calidad del aire utilizadas en el estudio. Se han marcado en rojo las estaciones en las que existían datos de metales en PM10 y PM2.5	83
Tabla 5.5. Estaciones de fondo utilizadas en evaluación de CHIMERE realizada para SP02, clasificadas según la fuente.	85

Tabla 5.6. Estaciones utilizadas en las simulaciones a alta resolución realizadas con CHIMERE. Se incluyen estaciones de fondo (F) e industriales (I)	85
Tabla 5.7. Definición de los estadísticos utilizados en la evaluación de las simulaciones realizadas con CHIMERE.....	87
Tabla 5.8. Porcentajes de emisión de cada actividad SNAP para los distintos metales (año 2009). Datos facilitados por el Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente	88
Tabla 5.9. Valores estadísticos medios de Pb para cada simulación calculados con los distintos conjuntos de estaciones de medida de calidad del aire.	158
Tabla 5.10. Valores estadísticos de Pb para cada simulación calculados en las distintas estaciones de medida de calidad del aire (en ng m^{-3})	159
Tabla 5.11. Valores estadísticos medios de Cd para cada simulación calculados con los distintos conjuntos de estaciones de medida de calidad del aire.	173
Tabla 5.12. Valores estadísticos de Cd para cada simulación calculados en las distintas estaciones de medida de calidad del aire (en ng m^{-3})	174
Tabla 5.13. Valores estadísticos medios de As para cada simulación calculados con los distintos conjuntos de estaciones de medida de calidad del aire.	188
Tabla 5.14. Valores estadísticos de As para cada simulación calculados en las distintas estaciones de medida de calidad del aire (en ng m^{-3})	189
Tabla 5.15. Valores estadísticos medios de Ni para cada simulación calculados con los distintos conjuntos de estaciones de medida de calidad del aire.	200
Tabla 5.16. Valores estadísticos de Ni para cada simulación calculados en las distintas estaciones de medida de calidad del aire (en ng m^{-3})	201
Tabla 5.17. Valores estadísticos medios de Cu para cada simulación calculados con los distintos conjuntos de estaciones de medida de calidad del aire.	211
Tabla 5.18. Valores estadísticos de Cu para cada simulación calculados en las distintas estaciones de medida de calidad del aire (en ng m^{-3})	212
Tabla 5.19. Valores estadísticos medios de Cr para cada simulación calculados con los distintos conjuntos de estaciones de medida de calidad del aire.	222
Tabla 5.20. Valores estadísticos de Cr para cada simulación calculados en las distintas estaciones de medida de calidad del aire (en ng m^{-3})	223
Tabla 5.21. Valores estadísticos medios de Zn para cada simulación calculados con los distintos conjuntos de estaciones de medida de calidad del aire.	233
Tabla 5.22. Valores estadísticos de Zn para cada simulación calculados en las distintas estaciones de medida de calidad del aire (en ng m^{-3})	234
Tabla 5.23. Valores estadísticos medios de Se para cada simulación calculados con los distintos conjuntos de estaciones de medida de calidad del aire.	242
Tabla 5.24. Valores estadísticos de Se para cada simulación calculados en las distintas estaciones de medida de calidad del aire (en ng m^{-3})	243
Tabla A.1. Cambios secundarios en el código de CHIMERE	286
Tabla G.1. Valores estadísticos de Pb para cada simulación calculados para SP02 en las distintas estaciones de medida de calidad del aire (en ng/m^3)	349

Tabla G.2. Valores estadísticos de Cd para cada simulación calculados para SP02 en las distintas estaciones de medida de calidad del aire (en ng/m3)	350
Tabla G.3. Valores estadísticos de As para cada simulación calculados para SP02 en las distintas estaciones de medida de calidad del aire (en ng/m3)	351
Tabla G.4. Valores estadísticos de Ni para cada simulación calculados para SP02 en las distintas estaciones de medida de calidad del aire (en ng/m3)	352
Tabla G.5. Valores estadísticos de Cu para cada simulación calculados para SP02 en las distintas estaciones de medida de calidad del aire (en ng/m3)	353
Tabla G.6. Valores estadísticos de Cr para cada simulación calculados para SP02 en las distintas estaciones de medida de calidad del aire (en ng/m3)	354
Tabla G.7. Valores estadísticos de Zn para cada simulación calculados para SP02 en las distintas estaciones de medida de calidad del aire (en ng/m3)	355
Tabla G.8. Valores estadísticos de Se para cada simulación calculados para SP02 en las distintas estaciones de medida de calidad del aire (en ng/m3)	356
Tabla H.1. Localización y magnitud de las fuentes puntuales de emisión de Pb	359
Tabla H.2. Localización y magnitud de las fuentes puntuales de emisión de Cd	360
Tabla H.3. Localización y magnitud de las fuentes puntuales de emisión de As	361
Tabla H.4. Localización y magnitud de las fuentes puntuales de emisión de Ni	362
Tabla H.5. Localización y magnitud de las fuentes puntuales de emisión de Cu	363
Tabla H.6. Localización y magnitud de las fuentes puntuales de emisión de Cr	364
Tabla H.7. Localización y magnitud de las fuentes puntuales de emisión de Zn	365
Tabla H.8. Localización y magnitud de las fuentes puntuales de emisión de Se	366

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Tipos de transporte de partículas de polvo.....	24
Figura 2.2. Función de distribución del tamaño de los aerosoles.	30
Figura 2.3. Distribución de tamaños en los intervalos de CHIMERE de las partículas gruesas (a) y las partículas finas (b).....	31
Figura 2.4. Distribución de tamaños en los intervalos de CHIMERE de los metales.....	32
Figura 3.1. Distribución de tamaños de algunos metales en Inglaterra central. (Figura extraída de Allen et al., 2001)	38
Figura 3.2. Distribución de tamaños de algunos metales en Auchencorth Moss. (Figura extraída de Allen et al., 2001)	38
Figura 3.3. Distribución de tamaños de los metales (Figura extraída de Witt et al., 2010).....	40
Figura 3.4. Distribución de tamaños de los metales (estación de Barcelona).....	42
Figura 3.5. Nueva distribución de tamaños en los intervalos de CHIMERE de las partículas gruesas de Pb, Cd, As, Ni, Cu, Cr, Zn y Se.....	43
Figura 3.6. Nueva distribución de tamaños en los intervalos de CHIMERE de las partículas finas de Cu (a), las partículas finas de Ni, Zn, Cr y Se (b), y las partículas finas de Pb, Cd y As (c).	46
Figura 3.7. Porcentaje de Al_2O_3 en fracción fina (PM _{2.5}) y fracción gruesa (PM ₁₀ -PM _{2.5}) en Barcelona para el año 2009. Se descartaron los días en los que el porcentaje de PM _{2.5} era inferior al 40%	48
Figura 3.8. Porcentaje de Pb en fracción fina (PM _{2.5}) y fracción gruesa (PM ₁₀ -PM _{2.5}) para el periodo completo en la estación de Barcelona. Sólo aparecen los días con alto contenido antropogénico	49
Figura 3.9. Porcentaje de Cd en fracción fina (PM _{2.5}) y fracción gruesa (PM ₁₀ -PM _{2.5}) para el periodo completo en la estación de Barcelona. Sólo aparecen los días con alto contenido antropogénico	49
Figura 3.10. Porcentaje de As en fracción fina (PM _{2.5}) y fracción gruesa (PM ₁₀ -PM _{2.5}) para el periodo completo en la estación de Barcelona. Sólo aparecen los días con alto contenido antropogénico	50
Figura 3.11. Porcentaje de Ni en fracción fina (PM _{2.5}) y fracción gruesa (PM ₁₀ -PM _{2.5}) para el periodo completo en la estación de Barcelona. Sólo aparecen los días con alto contenido antropogénico	50
Figura 3.12. Porcentaje de Cu en fracción fina (PM _{2.5}) y fracción gruesa (PM ₁₀ -PM _{2.5}) para el periodo completo en la estación de Barcelona. Sólo aparecen los días con alto contenido antropogénico	51
Figura 3.13. Porcentaje de Cr en fracción fina (PM _{2.5}) y fracción gruesa (PM ₁₀ -PM _{2.5}) para el periodo completo en la estación de Barcelona. Sólo aparecen los días con alto contenido antropogénico	51

Figura 3.14. Porcentaje de Zn en fracción fina (PM _{2.5}) y fracción gruesa (PM ₁₀ -PM _{2.5}) para el periodo completo en la estación de Barcelona. Sólo aparecen los días con alto contenido antropogénico	52
Figura 3.15. Porcentaje de Se en fracción fina (PM _{2.5}) y fracción gruesa (PM ₁₀ -PM _{2.5}) para el periodo completo en la estación de Barcelona. Sólo aparecen los días con alto contenido antropogénico	52
Figura 4.1. Emisiones naturales de Pb (fracción fina en la parte superior y fracción gruesa en la parte inferior) en g cm ⁻² calculadas a partir de la resuspensión de polvo para el año 2009	64
Figura 4.2. Emisiones naturales de (fracción fina en la parte superior y fracción gruesa en la parte inferior) en g cm ⁻² calculadas a partir de la resuspensión de polvo para el año 2009	65
Figura 4.3. Emisiones naturales de As (fracción fina en la parte superior y fracción gruesa en la parte inferior) en g cm ⁻² calculadas a partir de la resuspensión de polvo para el año 2009	66
Figura 4.4. Emisiones naturales de Ni (fracción fina en la parte superior y fracción gruesa en la parte inferior) en g cm ⁻² calculadas a partir de la resuspensión de polvo para el año 2009	67
Figura 4.5. Emisiones naturales de Cu (fracción fina en la parte superior y fracción gruesa en la parte inferior) en g cm ⁻² calculadas a partir de la resuspensión de polvo para el año 2009	68
Figura 4.6. Emisiones naturales de Cr (fracción fina en la parte superior y fracción gruesa en la parte inferior) en g cm ⁻² calculadas a partir de la resuspensión de polvo para el año 2009	69
Figura 4.7. Emisiones naturales de Zn (fracción fina en la parte superior y fracción gruesa en la parte inferior) en g cm ⁻² calculadas a partir de la resuspensión de polvo para el año 2009	70
Figura 4.8. Emisiones naturales de Se (fracción fina en la parte superior y fracción gruesa en la parte inferior) en g cm ⁻² calculadas a partir de la resuspensión de polvo para el año 2009	71
Figura 5.1. Situación de los dominios EU02, SP02 (a), y CAT075, CAT025, HU075 y HU025 (b) utilizados en las simulaciones con CHIMERE	76
Figura 5.2. Situación de los dominios EUR3 y ESP1 (a), y CATbig, CAT005, CAT001, HUbig, HU005 y HU001 (b) utilizados en las simulaciones con WRF	79
Figura 5.3. Perfil estacional (a) y horario (b) utilizados por el preprocesador de emisiones de CHIMERE para el tratamiento de las emisiones anuales de metales pesados en España.	81
Figura 5.4. Diagrama representativo de la ejecución y los datos de entrada del modelo CHIMERE	82
Figura 5.5. Emisiones de Pb por sector de actividad en España (excepto Canarias, Ceuta y Melilla) con el mallado de EMEP, para el año 2009. Se han omitido las imágenes de los sectores de actividad nulos	89
Figura 5.6. Emisiones de Cd por sector de actividad en España (excepto Canarias, Ceuta y Melilla) con el mallado de EMEP, para el año 2009. Se han omitido las imágenes de los sectores de actividad nulos	89
Figura 5.7. Emisiones de As por sector de actividad en España (excepto Canarias, Ceuta y Melilla) con el mallado de EMEP, para el año 2009. Se han omitido las imágenes de los sectores de actividad nulos	90
Figura 5.8. Emisiones de Ni por sector de actividad en España (excepto Canarias, Ceuta y Melilla) con el mallado de EMEP, para el año 2009. Se han omitido las imágenes de los sectores de actividad nulos	90

Figura 5.9. Emisiones de Cu por sector de actividad en España (excepto Canarias, Ceuta y Melilla) con el mallado de EMEP, para el año 2009. Se han omitido las imágenes de los sectores de actividad nulos	91
Figura 5.10. Emisiones de Cr por sector de actividad en España (excepto Canarias, Ceuta y Melilla) con el mallado de EMEP, para el año 2009. Se han omitido las imágenes de los sectores de actividad nulos	91
Figura 5.11. Emisiones de Zn por sector de actividad en España (excepto Canarias, Ceuta y Melilla) con el mallado de EMEP, para el año 2009. Se han omitido las imágenes de los sectores de actividad nulos	92
Figura 5.12. Emisiones de Se por sector de actividad en España (excepto Canarias, Ceuta y Melilla) con el mallado de EMEP, para el año 2009. Se han omitido las imágenes de los sectores de actividad nulos	92
Figura 5.13. Emisiones anuales (en gramos por celda) para los Pb en SP02 (superior), HU075 y HU025 (inferior izquierda), CAT075 y CAT025 (inferior derecha) con el mallado de CHIMERE, para el año 2009. Los círculos rojos representan la localización y magnitud de las fuentes de emisión del inventario original del MAGRAMA	96
Figura 5.14. Emisiones anuales (en gramos por celda) para los Cd en SP02 (superior), HU075 y HU025 (inferior izquierda), CAT075 y CAT025 (inferior derecha) con el mallado de CHIMERE, para el año 2009. Los círculos rojos representan la localización y magnitud real de las fuentes de emisión	97
Figura 5.15. Emisiones anuales (en gramos por celda) para los As en SP02 (superior), HU075 y HU025 (inferior izquierda), CAT075 y CAT025 (inferior derecha) con el mallado de CHIMERE, para el año 2009. Los círculos rojos representan la localización y magnitud de las fuentes de emisión del inventario original del MAGRAMA	98
Figura 5.16. Emisiones anuales (en gramos por celda) para los Ni en SP02 (superior), HU075 y HU025 (inferior izquierda), CAT075 y CAT025 (inferior derecha) con el mallado de CHIMERE, para el año 2009. Los círculos rojos representan la localización y magnitud de las fuentes de emisión del inventario original del MAGRAMA	99
Figura 5.17. Emisiones anuales (en gramos por celda) para los Cu en SP02 (superior), HU075 y HU025 (inferior izquierda), CAT075 y CAT025 (inferior derecha) con el mallado de CHIMERE, para el año 2009. Los círculos rojos representan la localización y magnitud de las fuentes de emisión del inventario original del MAGRAMA	100
Figura 5.18. Emisiones anuales (en gramos por celda) para los Cr en SP02 (superior), HU075 y HU025 (inferior izquierda), CAT075 y CAT025 (inferior derecha) con el mallado de CHIMERE, para el año 2009. Los círculos rojos representan la localización y magnitud de las fuentes de emisión del inventario original del MAGRAMA	101
Figura 5.19. Emisiones anuales (en gramos por celda) para los Zn en SP02 (superior), HU075 y HU025 (inferior izquierda), CAT075 y CAT025 (inferior derecha) con el mallado de CHIMERE, para el año 2009. Los círculos rojos representan la localización y magnitud de las fuentes de emisión del inventario original del MAGRAMA	102
Figura 5.20. Emisiones anuales (en gramos por celda) para los Se en SP02 (superior), HU075 y HU025 (inferior izquierda), CAT075 y CAT025 (inferior derecha) con el mallado de CHIMERE, para el año 2009. Los círculos rojos representan la localización y magnitud de las fuentes de emisión del inventario original del MAGRAMA	103

Figura 5.21. Velocidad de depósito (línea negra oscura) para diferentes tamaños de partículas. Extraída del Curso de Modelización de la Contaminación Atmosférica: Modelos de dispersión (III). Fernando Martín, CIEMAT 2003.	105
Figura 5.22. Concentración media anual de Pb estimada por la simulación base (a), fina y gruesa (b, c y d), y fina y gruesa con emisiones naturales (e, f y g) realizadas con CHIMERE en SP02, para el año 2009.....	106
Figura 5.23. Diferencias de concentración entre simulaciones realizadas con CHIMERE para Pb en SP02.....	107
Figura 5.24. Depósito de Pb estimado por CHIMERE en la simulación base (a), fina y gruesa (b y c), y fina y gruesa con emisiones naturales (d y e) en SP02, para el año 2009.....	107
Figura 5.25a. Concentración media anual de Pb estimada por CHIMERE en las distintas simulaciones ejecutadas ([B], [F+C] y [F _N +C _N]) en CAT025 para el año 2009	108
Figura 5.25b. Concentración media anual de Pb estimada por CHIMERE en las distintas simulaciones ejecutadas ([B], [F+C] y [F _N +C _N]) en HU025 para el año 2009.....	109
Figura 5.26. Concentración media anual de Cd estimada por la simulación base (a), fina y gruesa (b, c y d), y fina y gruesa con emisiones naturales (e, f y g) realizadas con CHIMERE en SP02, para el año 2009.....	111
Figura 5.27. Diferencias de concentración entre simulaciones realizadas con CHIMERE para Cd en SP02.....	112
Figura 5.28. Depósito de Cd estimado por CHIMERE en la simulación base (a), fina y gruesa (b y c), y fina y gruesa con emisiones naturales (d y e) en SP02, para el año 2009.....	112
Figura 5.29a. Concentración media anual de Cd estimada por CHIMERE en las distintas simulaciones ejecutadas ([B], [F+C] y [F _N +C _N]) en CAT025 para el año 2009	113
Figura 5.29b. Concentración media anual de Cd estimada por CHIMERE en las distintas simulaciones ejecutadas ([B], [F+C] y [F _N +C _N]) en HU025 para el año 2009.....	114
Figura 5.30. Concentración media anual de As estimada por la simulación base (a), fina y gruesa (b, c y d), y fina y gruesa con emisiones naturales (e, f y g) realizadas con CHIMERE en SP02, para el año 2009.....	116
Figura 5.31. Diferencias de concentración entre simulaciones realizadas con CHIMERE para As en SP02.....	117
Figura 5.32. Depósito de As estimado por CHIMERE en la simulación base (a), fina y gruesa (b y c), y fina y gruesa con emisiones naturales (d y e) en SP02, para el año 2009.....	117
Figura 5.33a. Concentración media anual de As estimada por CHIMERE en las distintas simulaciones ejecutadas ([B], [F+C] y [F _N +C _N]) en CAT025 para el año 2009	118
Figura 5.33b. Concentración media anual de As estimada por CHIMERE en las distintas simulaciones ejecutadas ([B], [F+C] y [F _N +C _N]) en HU025 para el año 2009.....	119
Figura 5.34. Concentración media anual de Ni estimada por la simulación base (a), fina y gruesa (b, c y d), y fina y gruesa con emisiones naturales (e, f y g) realizadas con CHIMERE en SP02, para el año 2009.....	121
Figura 5.35. Diferencias de concentración entre simulaciones realizadas con CHIMERE para Ni en SP02.....	122
Figura 5.36. Depósito de Ni estimado por CHIMERE en la simulación base (a), fina y gruesa (b y c), y fina y gruesa con emisiones naturales (d y e) en SP02, para el año 2009.....	122

Figura 5.37a. Concentración media anual de Ni estimada por CHIMERE en las distintas simulaciones ejecutadas ([B], [F+C] y [F _N +C _N]) en CAT025 para el año 2009	123
Figura 5.37b. Concentración media anual de Ni estimada por CHIMERE en las distintas simulaciones ejecutadas ([B], [F+C] y [F _N +C _N]) en HU025 para el año 2009.....	124
Figura 5.38. Concentración media anual de Cu estimada por la simulación base (a), fina y gruesa (b, c y d), y fina y gruesa con emisiones naturales (e, f y g) realizadas con CHIMERE en SP02, para el año 2009.....	126
Figura 5.39. Diferencias de concentración entre simulaciones realizadas con CHIMERE para Cu en SP02.....	127
Figura 5.40. Depósito de Cu estimado por CHIMERE en la simulación base (a), fina y gruesa (b y c), y fina y gruesa con emisiones naturales (d y e) en SP02, para el año 2009.....	127
Figura 5.41a. Concentración media anual de Cu estimada por CHIMERE en las distintas simulaciones ejecutadas ([B], [F+C] y [F _N +C _N]) en CAT025 para el año 2009	128
Figura 5.41b. Concentración media anual de Cu estimada por CHIMERE en las distintas simulaciones ejecutadas ([B], [F+C] y [F _N +C _N]) en HU025 para el año 2009.....	129
Figura 5.42. Concentración media anual de Cr estimada por la simulación base (a), fina y gruesa (b, c y d), y fina y gruesa con emisiones naturales (e, f y g) realizadas con CHIMERE en SP02, para el año 2009.....	131
Figura 5.43. Diferencias de concentración entre simulaciones realizadas con CHIMERE para Cr en SP02.....	132
Figura 5.44. Depósito de Cr estimado por CHIMERE en la simulación base (a), fina y gruesa (b y c), y fina y gruesa con emisiones naturales (d y e) en SP02, para el año 2009.....	132
Figura 5.45a. Concentración media anual de Cr estimada por CHIMERE en las distintas simulaciones ejecutadas ([B], [F+C] y [F _N +C _N]) en CAT025 para el año 2009	133
Figura 5.45b. Concentración media anual de Cr estimada por CHIMERE en las distintas simulaciones ejecutadas ([B], [F+C] y [F _N +C _N]) en HU025 para el año 2009.....	134
Figura 5.46. Concentración media anual de Zn estimada por la simulación base (a), fina y gruesa (b, c y d), y fina y gruesa con emisiones naturales (e, f y g) realizadas con CHIMERE en SP02, para el año 2009.....	136
Figura 5.47. Diferencias de concentración entre simulaciones realizadas con CHIMERE para Zn en SP02.....	137
Figura 5.48. Depósito de Zn estimado por CHIMERE en la simulación base (a), fina y gruesa (b y c), y fina y gruesa con emisiones naturales (d y e) en SP02, para el año 2009.....	137
Figura 5.49a. Concentración media anual de Zn estimada por CHIMERE en las distintas simulaciones ejecutadas ([B], [F+C] y [F _N +C _N]) en CAT025 para el año 2009	138
Figura 5.49b. Concentración media anual de Zn estimada por CHIMERE en las distintas simulaciones ejecutadas ([B], [F+C] y [F _N +C _N]) en HU025 para el año 2009.....	139
Figura 5.50. Concentración media anual de Se estimada por la simulación base (a), fina y gruesa (b, c y d), y fina y gruesa con emisiones naturales (e, f y g) realizadas con CHIMERE en SP02, para el año 2009.....	141
Figura 5.51. Diferencias de concentración entre simulaciones realizadas con CHIMERE para Se en SP02.....	142

Figura 5.52. Depósito de Se estimado por CHIMERE en la simulación base (a), fina y gruesa (b y c), y fina y gruesa con emisiones naturales (d y e) en SP02, para el año 2009.....	142
Figura 5.53a. Concentración media anual de Se estimada por CHIMERE en las distintas simulaciones ejecutadas ([B], [F+C] y [F _N +C _N]) en CAT025 para el año 2009	143
Figura 5.53b. Concentración media anual de Se estimada por CHIMERE en las distintas simulaciones ejecutadas ([B], [F+C] y [F _N +C _N]) en HU025 para el año 2009.....	144
Figura 5.54. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Niembro para Pb (2009) (superior). Se incluye también el depósito y la precipitación (inferior), simulados y observados	148
Figura 5.55. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Campisábalos para Pb (2009) (superior). Se incluye también el depósito y la precipitación (inferior), simulados y observados	149
Figura 5.56. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en San Pablo de los Montes para Pb (2009).....	149
Figura 5.57. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Vínar para Pb (2009)	150
Figura 5.58. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Els Torms para Pb (2009)	150
Figura 5.59. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Mahón para Pb (2009).....	150
Figura 5.60. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Montseny para Pb (2009)	151
Figura 5.61. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Alcalá de Guadaira para Pb (2009).....	151
Figura 5.62. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Carranque para Pb (2009)	151
Figura 5.63. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Lepanto para Pb (2009)	152
Figura 5.64. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Príncipes para Pb (2009).....	152
Figura 5.65. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Ronda del Valle para Pb (2009)	152
Figura 5.66. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en San Fernando para Pb (2009)	153
Figura 5.67. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en CAT025 ([B] vs [F+C] parte superior, y [B] vs [F _N +C _N] parte inferior) y observaciones medidas en Barcelona para Pb (2009).....	154
Figura 5.68. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en CAT025 ([B] vs [F+C] parte superior, y [B] vs [F _N +C _N] parte inferior) y observaciones medidas en Montseny para Pb (2009).....	155
Figura 5.69. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] parte superior, y [B] vs [F _N +C _N] parte inferior) y observaciones medidas en Alcalá de Guadaira para Pb (2009)	155

Figura 5.70. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] parte superior, y [B] vs [F _N +C _N] parte inferior) y observaciones medidas en Príncipes para Pb (2009)	156
Figura 5.71. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] parte superior, y [B] vs [F _N +C _N] parte inferior) y observaciones medidas en San Fernando para Pb (2009).....	156
Figura 5.72. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] parte superior, y [B] vs [F _N +C _N] parte inferior) y observaciones medidas en Campus del Carmen para Pb (2009).....	157
Figura 5.73. Comparación gráfica entre la concentración anual y el depósito de Pb obtenidos por Ilyin et al. (2011) y CHIMERE, para el año 2009. A la izquierda se muestra la concentración (a,b,c,d) y a la derecha el depósito (e,f,g,h)	161
Figura 5.74. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Niembro para Cd (2009) (superior). Se incluye también el depósito y la precipitación (inferior), simulados y observados	163
Figura 5.75. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Campisábalos para Cd (2009) (superior). Se incluye también el depósito y la precipitación (inferior), simulados y observados	164
Figura 5.76. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en San Pablo de los Montes para Cd (2009).....	164
Figura 5.77. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Vínar para Cd (2009).....	165
Figura 5.78. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Els Torms para Cd (2009).....	165
Figura 5.79. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Mahón para Cd (2009).....	165
Figura 5.80. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Montseny para Cd (2009)	166
Figura 5.81. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Alcalá de Guadaira para Cd (2009).....	166
Figura 5.82. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Carranque para Cd (2009)	166
Figura 5.83. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Lepanto para Cd (2009)	167
Figura 5.84. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Príncipes para Cd (2009).....	167
Figura 5.85. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Ronda del Valle para Cd (2009)	167
Figura 5.86. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en San Fernando para Cd (2009)	168
Figura 5.87. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en CAT025 ([B] vs [F+C] parte superior, y [B] vs [F _N +C _N] parte inferior) y observaciones medidas en Barcelona para Cd (2009).....	169

Figura 5.88. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en CAT025 ([B] vs [F+C] parte superior, y [B] vs [F _N +C _N] parte inferior) y observaciones medidas en Montseny para Cd (2009).....	170
Figura 5.89. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] parte superior, y [B] vs [F _N +C _N] parte inferior) y observaciones medidas en Alcalá de Guadaira para Cd (2009)	170
Figura 5.90. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] parte superior, y [B] vs [F _N +C _N] parte inferior) y observaciones medidas en Príncipes para Cd (2009)	171
Figura 5.91. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] parte superior, y [B] vs [F _N +C _N] parte inferior) y observaciones medidas en San Fernando para Cd (2009).....	171
Figura 5.92. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] parte superior, y [B] vs [F _N +C _N] parte inferior) y observaciones medidas en Campus del Carmen para Cd (2009).....	172
Figura 5.93. Comparación gráfica entre la concentración anual y el depósito de Cd obtenidos por Ilyin et al. (2011) y CHIMERE, para el año 2009. A la izquierda se muestra la concentración (a,b,c,d) y a la derecha el depósito (e,f,g,h)	176
Figura 5.94. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Niembro para As (2009) (superior). Se incluye también el depósito y la precipitación (inferior), simulados y observados	178
Figura 5.95. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Campisábalos para As (2009) (superior). Se incluye también el depósito y la precipitación (inferior), simulados y observados	179
Figura 5.96. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en San Pablo de los Montes para As (2009).....	179
Figura 5.97. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Vínar para As (2009)	180
Figura 5.98. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Els Torms para As (2009)	180
Figura 5.99. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Mahón para As (2009).....	180
Figura 5.100. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Montseny para As (2009).....	181
Figura 5.101. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Alcalá de Guadaira para As (2009).....	181
Figura 5.102. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Carranque para As (2009).....	181
Figura 5.103. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Lepanto para As (2009).....	182
Figura 5.104. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Príncipes para As (2009)	182
Figura 5.105. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Ronda del Valle para As (2009).....	182

Figura 5.106. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en San Fernando para As (2009).....	183
Figura 5.107. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en CAT025 ([B] vs [F+C] parte superior, y [B] vs [F _N +C _N] parte inferior) y observaciones medidas en Barcelona para As (2009).....	184
Figura 5.108. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en CAT025 ([B] vs [F+C] parte superior, y [B] vs [F _N +C _N] parte inferior) y observaciones medidas en Montseny para As (2009).....	185
Figura 5.109. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] parte superior, y [B] vs [F _N +C _N] parte inferior) y observaciones medidas en Alcalá de Guadaira para As (2009)	185
Figura 5.110. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] parte superior, y [B] vs [F _N +C _N] parte inferior) y observaciones medidas en Príncipes para As (2009).....	186
Figura 5.111. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] parte superior, y [B] vs [F _N +C _N] parte inferior) y observaciones medidas en San Fernando para As (2009).....	186
Figura 5.112. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] parte superior, y [B] vs [F _N +C _N] parte inferior) y observaciones medidas en Campus del Carmen para As (2009).....	187
Figura 5.113. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Niembro para Ni (2009) (superior). Se incluye también el depósito y la precipitación (inferior), simulados y observados	191
Figura 5.114. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Campisábalos para Ni (2009) (superior). Se incluye también el depósito y la precipitación (inferior), simulados y obs.	192
Figura 5.115. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en San Pablo de los Montes para Ni (2009).....	192
Figura 5.116. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Víznar para Ni (2009).....	193
Figura 5.117. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Els Torms para Ni (2009).....	193
Figura 5.118. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Mahón para Ni (2009).....	193
Figura 5.119. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Montseny para Ni (2009).....	194
Figura 5.120. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Alcalá de Guadaira para Ni (2009).....	194
Figura 5.121. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Carranque para Ni (2009).....	194
Figura 5.122. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Lepanto para Ni (2009).....	195

Figura 5.123. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Príncipes para Ni (2009).....	195
Figura 5.124. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Ronda del Valle para Ni (2009)	195
Figura 5.125. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en San Fernando para Ni (2009)	196
Figura 5.126. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en CAT025 ([B] vs [F+C] parte superior, y [B] vs [F _N +C _N] parte inferior) y observaciones medidas en Barcelona para Ni (2009)	197
Figura 5.127. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en CAT025 ([B] vs [F+C] parte superior, y [B] vs [F _N +C _N] parte inferior) y observaciones medidas en Montseny para Ni (2009)	197
Figura 5.128. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] parte superior, y [B] vs [F _N +C _N] parte inferior) y observaciones medidas en Alcalá de Guadaira para Ni (2009).....	198
Figura 5.129. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] parte superior, y [B] vs [F _N +C _N] parte inferior) y observaciones medidas en Príncipes para Ni (2009)	198
Figura 5.130. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] parte superior, y [B] vs [F _N +C _N] parte inferior) y observaciones medidas en San Fernando para Ni (2009)	199
Figura 5.131. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] parte superior, y [B] vs [F _N +C _N] parte inferior) y observaciones medidas en Campus del Carmen para Ni (2009)	199
Figura 5.132. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Niembro para Cu (2009) (superior). Se incluye también el depósito y la precipitación (inferior), simulados y observados	203
Figura 5.133. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Campisábalos para Cu (2009) (superior). Se incluye también el depósito y la precipitación (inferior), simulados y obs.	203
Figura 5.134. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en San Pablo de los Montes para Cu (2009).....	204
Figura 5.135. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Víznar para Cu (2009)	204
Figura 5.136. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Els Torms para Cu (2009)	204
Figura 5.137. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Montseny para Cu (2009)	205
Figura 5.138. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Alcalá de Guadaira para Cu (2009).....	205
Figura 5.139. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Carranque para Cu (2009).....	205

Figura 5.140. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Lepanto para Cu (2009)	206
Figura 5.141. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Príncipes para Cu (2009)	206
Figura 5.142. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Ronda del Valle para Cu (2009).....	206
Figura 5.143. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en San Fernando para Cu (2009)	207
Figura 5.144. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en CAT025 ([B] vs [F+C] parte superior, y [B] vs [F _N +C _N] parte inferior) y observaciones medidas en Barcelona para Cu (2009).....	208
Figura 5.145. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en CAT025 ([B] vs [F+C] parte superior, y [B] vs [F _N +C _N] parte inferior) y observaciones medidas en Montseny para Cu (2009).....	208
Figura 5.146. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] parte superior, y [B] vs [F _N +C _N] parte inferior) y observaciones medidas en Alcalá de Guadaira para Cu (2009)	209
Figura 5.147. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] parte superior, y [B] vs [F _N +C _N] parte inferior) y observaciones medidas en Príncipes para Cu (2009)	209
Figura 5.148. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] parte superior, y [B] vs [F _N +C _N] parte inferior) y observaciones medidas en San Fernando para Cu (2009).....	210
Figura 5.149. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] parte superior, y [B] vs [F _N +C _N] parte inferior) y observaciones medidas en Campus del Carmen para Cu (2009).....	210
Figura 5.150. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Niembro para Cr (2009) (superior). Se incluye también el depósito y la precipitación (inferior), simulados y observados	214
Figura 5.151. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Campisábalos para Cr (2009) (superior). Se incluye también el depósito y la precipitación (inferior), simulados y obs.	214
Figura 5.152. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en San Pablo de los Montes para Cr (2009).....	215
Figura 5.153. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Vínzar para Cr (2009)	215
Figura 5.154. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Els Torms para Cr (2009).....	215
Figura 5.155. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Montseny para Cr (2009)	216
Figura 5.156. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Alcalá de Guadaira para Cr (2009).....	216

Figura 5.157. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Carranque para Cr (2009)	216
Figura 5.158. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Lepanto para Cr (2009)	217
Figura 5.159. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Príncipes para Cr (2009)	217
Figura 5.160. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Ronda del Valle para Cr (2009)	217
Figura 5.161. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en San Fernando para Cr (2009)	218
Figura 5.162. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en CAT025 ([B] vs [F+C] parte superior, y [B] vs [F _N +C _N] parte inferior) y observaciones medidas en Barcelona para Cr (2009)	219
Figura 5.163. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en CAT025 ([B] vs [F+C] parte superior, y [B] vs [F _N +C _N] parte inferior) y observaciones medidas en Montseny para Cr (2009)	219
Figura 5.164. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] parte superior, y [B] vs [F _N +C _N] parte inferior) y observaciones medidas en Alcalá de Guadaira para Cr (2009)	220
Figura 5.165. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] parte superior, y [B] vs [F _N +C _N] parte inferior) y observaciones medidas en Príncipes para Cr (2009)	220
Figura 5.166. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] parte superior, y [B] vs [F _N +C _N] parte inferior) y observaciones medidas en San Fernando para Cr (2009)	221
Figura 5.167. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] parte superior, y [B] vs [F _N +C _N] parte inferior) y observaciones medidas en Campus del Carmen para Cr (2009)	221
Figura 5.168. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Niembro para Zn (2009) (superior). Se incluye también el depósito y la precipitación (inferior), simulados y observados	225
Figura 5.169. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Campisábalos para Zn (2009) (superior). Se incluye también el depósito y la precipitación (inferior), simulados y obs.s.....	225
Figura 5.170. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en San Pablo de los Montes para Zn (2009)	226
Figura 5.171. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Vínar para Zn (2009)	226
Figura 5.172. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Els Torms para Zn (2009)	226
Figura 5.173. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Montseny para Zn (2009)	227

Figura 5.174. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Alcalá de Guadaira para Zn (2009)	227
Figura 5.175. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Carranque para Zn (2009).....	227
Figura 5.176. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Lepanto para Zn (2009).....	228
Figura 5.177. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Príncipes para Zn (2009)	228
Figura 5.178. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Ronda del Valle para Zn (2009).....	228
Figura 5.179. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en San Fernando para Zn (2009).....	229
Figura 5.180. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en CAT025 ([B] vs [F+C] parte superior, y [B] vs [F _N +C _N] parte inferior) y observaciones medidas en Barcelona para Zn (2009).....	230
Figura 5.181. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en CAT025 ([B] vs [F+C] parte superior, y [B] vs [F _N +C _N] parte inferior) y observaciones medidas en Montseny para Zn (2009).....	230
Figura 5.182. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] parte superior, y [B] vs [F _N +C _N] parte inferior) y observaciones medidas en Alcalá de Guadaira para Zn (2009)	231
Figura 5.183. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] parte superior, y [B] vs [F _N +C _N] parte inferior) y observaciones medidas en Príncipes para Zn (2009).....	231
Figura 5.184. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] parte superior, y [B] vs [F _N +C _N] parte inferior) y observaciones medidas en San Fernando para Zn (2009).....	232
Figura 5.185. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] parte superior, y [B] vs [F _N +C _N] parte inferior) y observaciones medidas en Campus del Carmen para Zn (2009).....	232
Figura 5.186. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Montseny para Se (2009).....	235
Figura 5.187. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Alcalá de Guadaira para Se (2009)	236
Figura 5.188. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Carranque para Se (2009).....	236
Figura 5.189. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Lepanto para Se (2009).....	236
Figura 5.190. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Príncipes para Se (2009)	237
Figura 5.191. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en Ronda del Valle para Se (2009).....	237
Figura 5.192. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F _N +C _N]) y observaciones medidas en San Fernando para Se (2009).....	237

Figura 5.193. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en CAT025 ([B] vs [F+C] parte superior, y [B] vs [F _N +C _N] parte inferior) y observaciones medidas en Barcelona para Se (2009)	239
Figura 5.194. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en CAT025 ([B] vs [F+C] parte superior, y [B] vs [F _N +C _N] parte inferior) y observaciones medidas en Montseny para Se (2009)	239
Figura 5.195. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] parte superior, y [B] vs [F _N +C _N] parte inferior) y observaciones medidas en Alcalá de Guadaira para Se (2009)	240
Figura 5.196. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] parte superior, y [B] vs [F _N +C _N] parte inferior) y observaciones medidas en Príncipes para Se (2009)	240
Figura 5.197. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] parte superior, y [B] vs [F _N +C _N] parte inferior) y observaciones medidas en San Fernando para Se (2009)	241
Figura 5.198. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] parte superior, y [B] vs [F _N +C _N] parte inferior) y observaciones medidas en Campus del Carmen para Se (2009)	241

Introducción

1.1 Descripción del problema

Uno de los grupos de contaminantes más peligrosos para el medio ambiente y la salud humana es el llamado grupo de los metales pesados. Pueden ser emitidos de forma natural a la atmósfera mediante procesos como erupciones volcánicas, resuspensión de polvo, partículas marinas, fuegos, o material extraterrestre, así como por fuentes antropogénicas, como el tráfico o determinados procesos industriales de combustión. La peligrosidad de estas partículas reside en su potencial incorporación a los organismos vía inhalación cuando se encuentran suspendidas en el aire, o por ingesta, a causa de su depósito y posterior acumulación en el suelo y en el agua. Resultan responsables de una gran cantidad de problemas de salud, como cáncer, neurotoxicidad, inmunotoxicidad, o cardiotoxicidad (HEI, 1998; EPA, 1999, 2004), así como de la muerte de múltiples especies de animales y plantas al ingerir agua y nutrientes contaminados. Por ello, la Unión Europea establece desde 1999 en la Directiva 1999/30/CE, actualizada en 2008/50/CE, un valor límite de concentración media anual de plomo en aire de 500 ng m^{-3} , y desde 2004, valores objetivo en la Directiva 2004/107/CE para la media anual de concentración en aire de cadmio (5 ng m^{-3}), arsénico (6 ng m^{-3}) y níquel (20 ng m^{-3}). El resto de metales no se encuentra regulado en la legislación europea. En España, la concentración de los metales en la atmósfera se mide en las estaciones de las distintas redes de vigilancia de calidad del aire existentes, esto es, las redes autonómicas y locales españolas y en la red EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme, <http://www.emep.int/>), nacida del Convenio de Ginebra sobre la contaminación atmosférica transfronteriza, con diez estaciones en territorio español. Los modelos de calidad del aire estiman la concentración en aire de los distintos contaminantes atmosféricos, considerando los fenómenos físicos y químicos que ocurren en la atmósfera. Constituyen una herramienta de gestión de la calidad del aire, y complementan a las medidas de las estaciones en cuanto a la evaluación de la misma. Combinando ambas herramientas, se puede conocer la concentración de cada contaminante en cualquier zona, permitiendo una mejor cobertura geográfica. Además los modelos presentan multitud de aplicaciones, como la predicción de la calidad del aire, la planificación del territorio, o la valoración del impacto de las emisiones.

Los metales se adhieren a las partículas en suspensión, de modo que pueden ser transportados largas distancias por las corrientes de aire. Algunos, como el selenio, el mercurio o el arsénico pueden ser transportados como gases y como partículas; otros, como el plomo, el cobre, o el zinc, sólo lo hacen en forma de partícula (Bradl, 2005). Diversos estudios muestran que no todos los metales se comportan en la atmósfera como partículas inertes, como es el caso del mercurio, el cromo (Seigneur & Constantinou, 1995; Kotas and Stasicka, 2000; Zhang, 2000), o el selenio (Mosher & Duce, 1987), pero, a excepción del mercurio, son escasos los estudios sobre la química atmosférica que les afecta. Algunos trabajos (Kuloglu & Tuncel, 2005; Allen et al., 2001) indican que los metales pueden estar presentes no sólo en las partículas más finas, sino también en la fracción gruesa. Aunque en la mayoría de estaciones se mide la concentración total de cada metal en el aire, algunas diferencian la concentración en PM10 y PM2.5. En España existen varias redes con estaciones de medida de la calidad del aire, como las redes autonómicas, locales y nacionales de calidad del aire, cuya información es suministrada al Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, así como la red EMEP, o las redes que gestionan los grupos de investigación IDÆA-CSIC (Barcelona), y CIQSO (Unidad Asociada CSIC-UHU “Contaminación Atmosférica” de la Universidad de Huelva; datos de la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía). En la mayoría de estas estaciones se mide concentración de metal en PM10, aunque en algunas de ellas, como las pertenecientes a las redes de calidad del aire gestionadas por IDÆA-CSIC y CIQSO, se miden los metales pesados en PM10 y PM2.5

No son muchas las publicaciones que muestren resultados de modelos que contengan metales pesados en su código, y las que se han encontrado son muy recientes. Salvo en dos publicaciones efectuadas a escala local (Chen et al., 2013; Fallah Shorshani et al., 2014), los metales son tratados como partículas finas (Travnikov & Ilyin, 2005; Ilyin et al., 2010; Hutzell & Luecken, 2008; Shatalov et al., 2013). CHIMERE (Menuet et al., 2000a,b, 2005b, 2013; Honoré & Vautard, 2000; Vautard et al., 2000, 2001, 2005; Bessagnet et al., 2004, 2008; Hodzic et al., 2005, 2006b; <http://www.lmd.polytechnique.fr/chimere/>) es un modelo euleriano fotoquímico utilizado por un gran número de instituciones internacionales y grupos de investigación, principalmente en Europa, como herramienta para el estudio de la calidad del aire (Hodzic et al., 2005; Bessagnet et al., 2004, 2006; Monteiro et al., 2005; Vivanco et al., 2008,2009a, b; Colette et al., 2011; Kuznetsova et al., 2013; Terrenoire et al., 2013). También se han publicado recientemente estudios centrados sobre otras partes del mundo, como África, el Atlántico Norte, América Central, y los Estados Unidos (Hodzic et al., 2009, 2010a,b; Solazzo et al., 2012b) en trabajos sobre polvo y aerosoles orgánicos. La necesidad de conocer los niveles en

aire de estos contaminantes llevó a la implementación los mismos en CHIMERE, donde plomo (Pb), cadmio (Cd), arsénico (As), níquel (Ni), cobre (Cu), cromo (Cr), zinc (Zn) y selenio (Se) fueron incluidos en su código como partículas finas no reactivas en el año 2010 por el grupo de Modelización de la Contaminación Atmosférica del Departamento de Medio Ambiente de CIEMAT (Vivanco *et al.*, 2010. Informe para MMA, ref. 21/2010). Esta primera aproximación permitió realizar algunos estudios preliminares sobre la concentración de metales en el aire dentro del territorio español (Vivanco *et al.* 2011), y en una amplia región de Europa occidental (González *et al.* 2012), con 0.2° de resolución. Además, esta versión del modelo es utilizada por el CIEMAT en su Acuerdo de Encomienda de Gestión con Ministerio de Medio Ambiente en materia de calidad del aire, energía y evaluación ambiental.

Tanto las publicaciones revisadas (Witt *et al.*, 2010; Kuloglu & Tuncel, 2005; Allen *et al.*, 2001), como las observaciones medidas en estaciones de calidad del aire, muestran que los metales pueden estar presentes en la atmósfera unidos a partículas finas y gruesas. Las partículas pueden resultar peligrosas para la salud, pues son incorporadas por los seres vivos fácilmente vía inhalación. Además, en el caso de las partículas finas, su peligrosidad aumenta considerablemente, pues pueden alcanzar los pulmones y alveolos (Brody *et al.*, 1984; Malilay, 1998; Oberdörster, 2001; Pope & Dockery, 2006) y permanecer allí un largo periodo de tiempo debido a lo difícil que resulta eliminarlas. Por otro lado, los procesos físicos y químicos que afectan a las partículas se encuentran directamente relacionados con el tamaño de las mismas, de modo que una correcta simulación de estas partículas implicaría una diferenciación de las fracciones fina y gruesa, lo que además resultaría en un beneficio adicional el conocer los niveles de la fracción fina.

En Vivanco *et al.* (2011) y González *et al.* (2012) se recogían las principales limitaciones de esta versión del modelo CHIMERE; entre ellas se mencionaba el hecho de que no se incluían emisiones de metales por fuentes naturales. En efecto, la resuspensión de partículas de polvo, por ejemplo, constituye una fuente de emisión natural de metales pesados. Según trabajos como el de Richardson *et al.* (2001), este tipo de emisiones supone un aporte importante en las concentraciones de estos contaminantes en el aire. Otros modelos, como el modelo MSCE-HM de EMEP, ya incluyen este tipo de emisiones para Hg, Cd y Pb (Travnikov & Ilyin, 2005).

Por tanto, lograr una versión mejorada del modelo CHIMERE que incluya emisiones de tipo natural, así como que permita estimar el contenido en metales en la fracción gruesa y en la fina, constituye un avance dentro de la modelización de estos contaminantes, sobre todo si se quiere aplicar para la prevención de riesgos a la salud humana y ecosistemas.

1.2 Características de los metales pesados

Los metales pesados son un grupo de elementos químicos con una densidad relativamente alta, que, aunque no todos pertenecen al grupo de los metales pesados propiamente dicho, suelen agruparse bajo este término a causa de su toxicidad para el medio ambiente y los seres humanos. Los metales pesados que se han considerado en este trabajo son Pb, Cd, As, Ni, Cu, Cr, Zn y Se, todos ellos tóxicos y con capacidad de producir graves problemas medioambientales.

El **Pb** es un metal pesado que se encuentra de forma natural en el medio ambiente. Rara vez lo hace en su estado elemental, y suele existir en forma de sales y como parte de algunos minerales, como la galena. Es un material que resulta muy útil en la construcción y en el campo de la industria química, aunque también es utilizado como blindaje contra la radiación, o en algunos pigmentos. Sus compuestos más comunes son los óxidos de Pb y las aleaciones con otros metales como el Sn, el Cd, el Na o el Cu; estos compuestos y aleaciones son tóxicos para el ser humano tras una exposición prolongada, de modo que se debe controlar su producción y mantenimiento. El Pb (más concretamente el tetraetilo y el tetrametilo de Pb) se ha usado hasta la mitad de la década de los noventa como aditivo para aumentar el octanaje de la gasolina, conduciendo a un incremento muy grande de los niveles de Pb en el medio ambiente; la peligrosidad de los niveles altos de Pb para el ser humano llevó a su prohibición progresiva en este campo. En la actualidad, la mayoría del Pb que se emite a la atmósfera se encuentra formando parte de algunos compuestos inorgánicos, como PbSO_4 o PbCO_3 (U.S. ATSDR, 2005), y constituyen el 90% de las emisiones totales de este metal; el 10% restante corresponde a Pb orgánico formado en los procesos de combustión (WHO, 2000). Las partículas de este metal pueden viajar largas distancias una vez se encuentran suspendidas en el aire, hasta que son removidas por la lluvia o por sedimentación. Estas partículas se adhieren a la capa más superficial del suelo, y pueden permanecer ahí durante años, constituyendo un peligro potencial para los animales y plantas. La lluvia también puede provocar que el Pb alcance ríos y mares, contaminando así el ecosistema acuático. El ser humano puede contaminarse por la ingesta de plantas o animales que ya tienen Pb en su organismo, así como por el consumo de agua contaminada. Una parte importante de esta sustancia entra en el cuerpo humano mediante la inhalación de polvo con alto contenido en Pb, que se deposita en los pulmones y se distribuye a lo largo de todo el cuerpo por la sangre, acabando en órganos y tejidos y, más tarde, en los huesos. Sin embargo, cabe destacar que sólo las partículas más pequeñas de Pb acaban en los pulmones, pues las más grandes pueden ser expulsadas por el

organismo. Si la exposición al Pb no es prolongada, éste puede eliminarse en la orina y las heces al cabo de unas semanas; de lo contrario, se acumulará en los tejidos y huesos, produciendo problemas de salud. Según el Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, en concreto el Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes (<http://www.prtr-es.es>), el Pb puede provocar daños en los riñones y en todo el sistema urinario, así como disminuir la calidad del esperma en el caso de los hombres, o producir abortos y malformaciones en el feto en el caso de las mujeres. Además, puede producir un incremento de la presión sanguínea, perturbaciones en el sistema nervioso, y daños cerebrales. Para los niños supone un peligro importante, pues interviene en su aprendizaje, llegando incluso a producir retraso mental, y en su comportamiento, volviéndolos agresivos e hiperactivos. Una larga y continuada exposición al Pb, o a fuentes contaminadas por Pb, puede incluso llegar a causar la muerte por envenenamiento, de modo que resulta extremadamente importante el control de esta sustancia.

El **Cd** es un metal tóxico y poco abundante, y no se encuentra en la naturaleza como un elemento puro, sino que debido a su alta volatilidad, normalmente aparece en la atmósfera unido a otras partículas, formando óxidos, cloruros o sulfuros, o estrechamente ligado al Zn. De hecho, casi todo el Cd que se produce se obtiene de la fundición y el refinamiento de algunos minerales de Zn. Además, este elemento es liberado a la atmósfera por la vegetación (un 25%), por resuspensión de polvo (12%), o es emitido en los incendios forestales (2%) y volcanes (62%), de forma totalmente natural (European Commission, 2000). A causa de algunas actividades humanas, como la minería o la quema de combustibles fósiles, se emiten grandes cantidades de Cd a la atmósfera. La industria de los fertilizantes artificiales, la fabricación de estiércol, y, sobre todo, la producción de Zn, son también importantes focos de emisión de este metal. Sus aplicaciones comerciales van desde baterías de Ni-Cd, pigmentos, recubrimientos para metales, e, incluso, de reactores nucleares. El Cd se encuentra en el aire en pequeñas partículas o adheridos a ellas, de modo que puede ser transportado a largas distancias por el viento, o ser depositado en los suelos y superficies acuosas por las precipitaciones o como sedimento. Es persistente en el ambiente y puede ser absorbido por los organismos y la materia orgánica del suelo y permanecer durante años antes de ser eliminado. Los humanos pueden ser contaminados por Cd al consumir alimentos que hayan estado en regiones con alta concentración, como peces y mariscos que residan en zonas en las que haya rocas que liberen esta sustancia. También puede entrar en los organismos al respirar el aire contaminado por Cd en las fábricas que lo utilizan. No obstante, el tabaco es la principal fuente de intoxicación por Cd que se produce en el ser humano. Cada cigarrillo contiene entre

uno y dos microgramos de Cd, de modo que además de ser inhalado por el propio fumador, una cierta cantidad del mismo queda en el ambiente, contaminándolo. La PRTR advierte de los daños en la salud que puede provocar la exposición a este elemento químico. La mayor parte del Cd que entra en el cuerpo acaba estancado en los riñones y en el hígado, produciendo graves daños en los mismos, ya que dichos órganos no son capaces de sintetizarlo en su totalidad. Las cantidades excesivas de esta sustancia pueden provocar otros daños, como fracturas de huesos, infertilidad, o cáncer; además, puede dañar el sistema inmune, el sistema nervioso central, el tracto respiratorio y los pulmones.

El **As** es un semimetal muy abundante que se encuentra de forma natural en los suelos y minerales, y puede ser liberado a la atmósfera o al medio acuático suponiendo un peligro para todos los organismos vivos. Este elemento por sí solo tiene pocos usos que han ido disminuyendo debido a su alta toxicidad. No obstante, sigue siendo utilizado como conservante de la madera, en láseres GaAs, para la elaboración de vidrio, o en el campo de la medicina, donde es aprovechado precisamente por su naturaleza tóxica. El As puede existir en los estados de oxidación $\pm 3,5$, aunque los más comunes y peligrosos son el As(III) y el As(V); el As_2O_3 es su forma más estable. En la naturaleza se encuentra habitualmente en forma de sulfuro en muchos minerales, combinado con metales como el Pb, el Co, o el Fe (con éste último forma la arsenopirita, $FeAsS$, un mineral muy abundante). El desgaste de estos minerales libera a la atmósfera grandes cantidades de As(III), así como la actividad volcánica, donde el As es emitido formando parte de algunas partículas de sulfatos, o como óxidos. Las formas orgánicas de este elemento también están presentes en el aire, especialmente en zonas pantanosas o costeras (European Commission, 2000). Por otro lado, las industrias especializadas en la producción de Cu, Pb y Zn, y la industria minera, generan gran cantidad de emisiones de As, aunque normalmente éstas van a parar a las aguas superficiales. Al igual que el Pb o el Cd, el As suele estar adherido a partículas, normalmente en forma de arsenito y arseniato (Mandal & Suzuki, 2002), que pueden ser transportadas a largas distancias o ser depositadas en suelos y aguas. Muchos compuestos de As son solubles en agua, de modo que puede acabar fácilmente en ríos, mares o incluso en aguas subterráneas. Los peces y plantas que residen en estas zonas incorporarán el As en sus organismos, suponiendo un peligro para éstos y para el resto de seres vivos. La peligrosidad de este elemento químico reside principalmente en que no puede ser eliminado del medio ambiente, y en lo rápido que es capaz de entrar a los organismos y envenenar la sangre. Además, al entrar en contacto directo con la piel, es capaz de producir una grave irritación e incluso desprendimientos de la misma. Debido a su alta toxicidad, y según el Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes,

el As puede provocar irritación en el estómago, intestino y los pulmones, así como daños en el corazón o en el cerebro. La contaminación por As eleva la posibilidad de sufrir infertilidad y abortos, así como de desarrollar cáncer de piel, pulmón, hígado o linfa. Resulta de extrema importancia el control de este elemento, pues en contacto prolongado con los organismos vivos, puede incluso provocar alteraciones en el material genético de los mismos.

El **Ni** es un metal que se encuentra de forma natural en la corteza terrestre, formando minerales como la pentlandita, la pirrotita, y la garmierita. Resulta de gran utilidad al combinarlo con elementos como el Fe, el Cu, el Cr o el Zn para crear aleaciones muy resistentes a la corrosión; aun así, la mayor parte del Ni utilizado por el hombre se emplea en el acero inoxidable. Suele ser emitido a la atmósfera a causa de la resuspensión de polvo, el desgaste de rocas, los volcanes, los incendios forestales, la sal marina, o el polvo procedente de meteoritos. Estas emisiones constituyen un 35% del total (European Commission, 2000), de modo que un 65% corresponde a emisiones producidas por actividades antropogénicas. La quema de combustibles arroja a la atmósfera compuestos de Ni que resultan ser solubles, como los sulfatos y algunos óxidos complejos; sin embargo, la industria metalúrgica origina emisiones de Ni insoluble, más difícil de eliminar pues no se depositará en el suelo unido a las precipitaciones. En pequeñas cantidades, el Ni no es peligroso para los seres vivos, pues la mayoría de los organismos lo incorporan, pero ante largas exposiciones puede resultar venenoso, pudiendo provocar daños en los pulmones, desórdenes del corazón, o incluso cáncer. Las partículas de Ni que son liberadas por las grandes chimeneas de las industrias se adhieren a otras partículas de polvo, y pueden ser transportadas por el viento o removidas por la lluvia. En el suelo, es frecuente que acabe unido a sedimentos con alto contenido en hierro o manganeso, lo que supone un peligro para las plantas que vivan en ellos. Además, en terrenos ácidos, el Ni se moviliza y puede acabar en las aguas subterráneas, contaminando el subsuelo.

El **Cu** se encuentra de forma natural en la corteza terrestre en minerales como la calcocita, calcopirita, o la covelita, y es emitido a la atmósfera a causa de la erosión por el viento de estos minerales. Se presenta en sus dos estados de oxidación, Cu(I) y Cu(II), y puede ser combinado con multitud de elementos, como el CuSO_4 , el bronce o el latón. Las aplicaciones más habituales del Cu son la fabricación de fungicidas e insecticidas, pigmentos, y para la elaboración de monedas, cables y cañerías. Algunos fenómenos naturales como las tormentas de polvo, la descomposición de la vegetación, o los incendios forestales son fuentes naturales de Cu a la atmósfera. Este elemento es esencial para todos los organismos, pero puede provocar daños en la salud inhalado o ingerido en grandes cantidades. Ejemplos de ello son

irritación de la nariz, boca y ojos, daños en el hígado y en los riñones, o incluso la muerte por envenenamiento. La concentración de Cu en el aire no suele ser excesivamente alta en regiones no industriales, de modo que el ser humano rara vez resultará contaminado por esa vía. Sin embargo, las partículas producidas en las emisiones de este elemento químico son transportadas por el viento y pueden acabar adheridas a la materia orgánica y a los sedimentos del suelo o del agua que encuentren a su paso, contaminando así el medio ambiente.

El **Cr** es un metal habitual en la industria metalúrgica que está presente en algunas aleaciones y en procesos de cromado. No se encuentra Cr elemental en la naturaleza, sino que debe extraerse de minerales, como la cromita, y es a consecuencia de la erosión por el viento de estos minerales por lo que es emitido a la atmósfera. Dichos minerales son ricos en Cr(III), que es la única forma de este elemento que se da de forma natural; el resto de formas de Cr son producidas normalmente en las industrias. La suma de las fuentes naturales y antropogénicas da como resultado que el Cr exista en el aire en sus dos formas más comunes, que son el Cr(III) y el Cr(VI), pues el Cr elemental y el Cr(II) se oxidan rápidamente al estado trivalente (Seigneur & Constantinou, 1995). Está presente en fase sólida y líquida, y puede sufrir reacciones de química acuosa. Como sucede con el resto de metales citados, el Cr se encuentra adherido a pequeñas partículas de polvo que son transportadas por el viento, de tal modo que algunas de ellas, tras un tiempo de aproximadamente diez días, acaban siendo depositadas sobre la tierra y el agua con ayuda de las precipitaciones, o mediante depósito seco. Ya en la superficie terrestre, las partículas de Cr pueden permanecer en los sedimentos o eventualmente ser disueltas en agua. La peligrosidad de estos procesos crece cuando se trata de Cr(VI), pues es tóxico para todos los seres vivos. El Cr(III), en cambio, es un nutriente esencial para los organismos, produciendo daños en el corazón y en los procesos metabólicos del azúcar si dicho Cr(III) no está presente. El Cr con estado de oxidación +6 es absorbido por el cuerpo con mayor facilidad que el Cr(III), además de que aquél suele ser transformado a Cr(III) por el propio organismo. Las partículas de Cr pueden entrar a los pulmones y de ahí a la sangre, siendo distribuidas por todo el cuerpo. Según el Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes (www.prtr-es.es), el Cr(VI), o un gran exceso de Cr(III), puede provocar malestar de estómago, úlceras, problemas respiratorios, o daños en los riñones e hígado. La elevada exposición a este elemento debilita el sistema inmunitario, y llega a producir incluso la alteración del material genético y cáncer.

El **Zn** es uno de los elementos más comunes en la corteza terrestre. Está presente en el aire, en el suelo (en minerales como la marmatita o la blenda), en el agua, y en todos los alimentos, sobre todo en los que son ricos en proteínas, y siempre que lo hace de forma natural es en su estado de oxidación +2. La mayor parte del Zn que entra en el aire es producido por actividades antropogénicas, concretamente la industria minera, la combustión de carbón y residuos, y el procesado del acero, y su concentración está aumentando progresivamente. Algunos fertilizantes utilizan compuestos de Zn, como ZnO, ZnCO₃, Zn(NO₃)₂, o ZnCl₂, que entran a formar parte del aire elevando la concentración de este elemento (Bradl, 2005). Resulta muy útil en la industria, sirviendo como protector frente a la corrosión, o como componente en algunas aleaciones (latón o bronce, principalmente). Las partículas de Zn emitidas por las chimeneas se adhieren al polvo en suspensión, y pueden viajar largas distancias antes de depositarse en la corteza terrestre. Los desagües de las plantas industriales también pueden contaminar con este metal el agua o los suelos con sus vertidos, formando fango contaminado y acidificando el agua. En pequeñas cantidades, es indispensable en los organismos, y su carencia puede producir problemas en la salud. Este elemento puede entrar al cuerpo al inhalar aire contaminado, y a través del sistema digestivo al ingerir alimentos o agua que lo contienen. La probabilidad de que acabe en la sangre y en los huesos es muy alta, de modo que una alta exposición al Zn puede dañar gravemente la salud. Llegando a producir irritaciones en el tracto respiratorio, vómitos, daños en los riñones, anemias, o la llamada fiebre del metal.

Por último, el **Se** se encuentra en la naturaleza en rocas y en el suelo, normalmente asociado al azufre y a algunos minerales de Ag, Cu, Ni o Pb. Su uso en la industria fotográfica y xerográfica está ampliamente extendido, aunque también se usa como pigmento en pinturas, plásticos, vidrios, cerámicas y multitud de tintas, y como suplemento nutricional en animales. Las fuentes antropogénicas más comunes de Se son los procesos de combustión o la minería. Por otro lado, como fuentes naturales adquieren importancia la erosión de las rocas con alto contenido en este elemento, la sal marina, las erupciones volcánicas, o los incendios forestales. El Se está presente en la atmósfera como partícula y como gas (Mosher & Duce, 1987), por lo que resulta difícil estimar con exactitud sus emisiones y su evolución. El Se emitido puede acabar depositado en el suelo; si el suelo es poco ácido y los niveles de oxígeno son bajos, los organismos asimilarán el Se peor que si la acidez del suelo es alta, de modo que resultará menos peligroso para ellos. Además, este elemento puede acumularse en los tejidos y ser transportado en la cadena alimenticia, lo que eleva el riesgo de su exposición a él. El cuerpo humano absorbe fácilmente en el aparato digestivo los compuestos orgánicos de Se al

ingerirlos, y los asimila para utilizarlos según los necesite. Como en el resto de metales, también puede ser inhalado con las partículas de polvo a los que se encuentra adherido. Una elevada exposición a este metal puede producir desde quemaduras e irritación en la piel y en los ojos, hasta bronquitis y neumonía.

1.3 Modelos de calidad del aire

Los modelos de calidad del aire tratan de simular, mediante algoritmos matemáticos, los procesos físicos y químicos que se dan en la atmósfera. Estos procesos afectan directamente a los contaminantes que residen en la misma, tanto a gases como a partículas. La emisión de contaminantes, el transporte en el aire, la difusión turbulenta, el depósito, y las transformaciones químicas van a determinar la evolución de cualquier contaminante atmosférico. Para el estudio de los mismos en la atmósfera se considera la Ecuación 1.1, que representa la conservación de la masa de un contaminante (la variación local de su concentración media) para un fluido incompresible y en régimen turbulento:

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} = -\bar{v}\nabla\bar{C} - \nabla(\overline{v'C'}) + Q + D + R \quad (1.1)$$

donde \bar{C} es la concentración media de un determinado contaminante gaseoso, $-\bar{v}\nabla\bar{C}$ es el término de advección (el transporte de los contaminantes por el viento), $-\nabla(\overline{v'C'})$ es la difusión turbulenta, Q es la tasa de emisión de dicho contaminante, D la tasa de depósito y R corresponde a la producción o eliminación del mismo por reacciones químicas. Los diferentes términos de la ecuación representan los principales procesos físicos y químicos que sufre un contaminante desde su emisión hasta su depósito. En el caso de las partículas tienen lugar otros procesos adicionales que deben ser considerados en el balance de masas de la Ecuación 1.1, como son la nucleación, la coagulación y la absorción.

La Ecuación 1.1 no se puede resolver de forma sencilla. Las soluciones analíticas se restringen a condiciones iniciales y de contorno muy simples, de modo que es necesario recurrir a métodos numéricos. Los modelos eulerianos obtienen una solución aproximada de esta ecuación gracias a múltiples procedimientos numéricos aplicados a una región o dominio espacial determinado. Este dominio se divide en pequeñas celdas, de modo que es posible aplicar y resolver la ecuación en cada celda, discretizando la solución respecto a un sistema de referencia fijo; asimismo, debe resolverse para cada paso temporal, utilizando métodos

numéricos como las diferencias finitas. Todos estos pasos conllevan una gran cantidad de consumo computacional, que se incrementa al aumentar de tamaño los dominios espaciales, al disminuir el tamaño de las celdas, o al realizar ejecuciones de mucha extensión temporal.

La *advección* comprende el término $-\bar{v}\nabla\bar{C}$ de la Ecuación 1.1, y es uno de los procesos más difíciles de resolver numéricamente. Consiste en el transporte neto de contaminantes debido a la acción del viento. La *difusión* ($-\nabla(\overline{v'C'})$ en la Ecuación 1.1) aparece a causa del estado turbulento habitual de la atmósfera; los procesos turbulentos producen movimientos en las masas de aire, mezclando las especies contaminantes que existan en ellas. Estos procesos dependerán de la estabilidad atmosférica y la altura de capa de mezcla, pues la primera impedirá en mayor o menor medida los movimientos atmosféricos, y la segunda determinará la extensión de la región en la que se producen. El término Q engloba todas las *emisiones* de contaminantes que se incluyan en la modelización; éstas pueden producirse por fuentes naturales o por fuentes antropogénicas. Los procesos de *depósito*, representados con la letra D en la Ecuación 1.1, constituyen la forma más común de eliminación de contaminantes de la atmósfera. Existen dos tipos de depósito: el *depósito seco*, que consiste en la captura directa de los contaminantes por las distintas superficies, mediante impacto, difusión o sedimentación, y el *depósito húmedo*, que se produce cuando las especies contaminantes son absorbidas por hidrometeoros que precipitan hacia el suelo. Las *transformaciones químicas* que sufren los distintos contaminantes vienen representadas por el término R en la Ecuación 1.1. Estas reacciones químicas pueden provocar la formación o destrucción de las distintas especies. La *nucleación* es un proceso físico mediante el cual se agrupan las moléculas de gas para dar lugar a partículas ultrafinas. Este proceso se ve favorecido en condiciones atmosféricas húmedas y frías, al no evaporarse los núcleos de condensación y resultar beneficiada la agrupación de moléculas por su menor energía cinética. Cuando en la nucleación intervienen partículas de tamaño microscópico residentes en la atmósfera se produce la llamada *nucleación heterogénea*. Estas partículas actúan como núcleos de condensación, facilitando el proceso de generación de aerosoles en la atmósfera. Los aerosoles suspendidos en la atmósfera pueden unirse entre sí a causa de su continuo movimiento browniano mediante el proceso de *coagulación*, dando lugar a partículas mayores. Este tipo de procesos depende de la cantidad de colisiones entre partículas que se den, así como de su tamaño. Por último, existe un último proceso que afecta a las especies aerosoles semi-volátiles, tanto orgánicos como inorgánicos: la *absorción*. Este término tiene en cuenta las concentraciones de cada contaminante en la fase gas, y en el equilibrio, así como su

termodinámica en las distintas situaciones de humedad y temperatura que se dan en la atmósfera.

Los modelos de calidad del aire necesitan de numerosos datos de entrada para la correcta resolución del balance de masas de la Ecuación 1.1. Los campos meteorológicos, proporcionados por modelos meteorológicos, los usos de suelo, las emisiones de los distintos contaminantes así como la química que los afecta, son ejemplos del tipo de información necesaria para encontrar la solución numérica de esta ecuación.

1.4 Revisión de los estudios con metales pesados mediante modelización

Los modelos de contaminación atmosférica resultan de gran utilidad para los estudios de la calidad del aire, pues, entre otras cosas, consiguen dar una idea de los niveles de contaminación en las zonas donde no existan medidas directas. Sin embargo, y a pesar de su peligrosidad, los metales están siendo incorporados en los modelos de forma más reciente que otros contaminantes, pudiéndose encontrar publicaciones sobre la modelización metales sólo en los últimos años. El grupo pionero en modelización de metales es el Meteorological Synthesizing Centre – East (MSC-E) de EMEP, del que se encuentran trabajos publicados desde el año 2005. No obstante, en el Meteorological Synthesizing Centre – West (MSC-W) de EMEP ya se realizaron algunos trabajos con metales en 1996, como Bartnicki & Olendrzynski (1996), que simularon el transporte y el depósito de As, Cd, Pb y Zn inertes aplicando el modelo HMET-50 en Europa. El MSC-E ha realizado múltiples simulaciones sobre Europa para Cd, Pb y Hg utilizando el modelo MSCE-HM. En estos casos, se tratan los metales como partículas finas inertes (Travnikov & Ilyin, 2005; Ilyin et al., 2011,2010; Gusev et al., 2008,2009). Recientemente también se han realizado en este centro estudios con Pb en algunas estaciones alemanas para el año 2007 utilizando modelización inversa, algo que permite una mejor correlación de los datos del modelo y las observaciones (Shatalov et al., 2013). El trabajo de Shatalov et al. (2013) contempla, además, la resuspensión del polvo como fuente de emisión de metales no antropogénica, y lo hace asumiendo que la cantidad de metal que contiene el polvo depende de la concentración del mismo que existe en el suelo, y de un factor de enriquecimiento que tiene en cuenta la capa superficial terrestre.

Hutzell & Luecken (2008) presentan en su publicación un estudio sobre la concentración y el depósito de algunos metales (Pb, Cd, Ni, Cr y Mn) en Estados Unidos con el modelo CMAQ. En este estudio se consideran estos metales como partículas finas e inertes, aunque no se

tienen en cuenta las emisiones naturales. Mircea et al. (2013) han realizado también una primera aproximación a la modelización de As, Pb, Cd y Ni en Italia para el año 2005 con el modelo FARM (Flexible Air quality Regional Model, Silibello et al., 2008). Este trabajo incluye emisiones naturales, concretamente las provenientes de la resuspensión de polvo y los aerosoles marinos, y utiliza para ello la parametrización de Vautard et al. (2005) y Zhang et al. (2005), respectivamente. Aun así, sólo considera los metales como partículas finas inertes, ignorando su fracción gruesa y sus posibles reacciones químicas. Recientemente se han publicado varios estudios en los que se modelizan algunos metales a escala local. Chen et al. (2013) presentan un trabajo analizando las emisiones de doce chimeneas del complejo industrial de San Roque, en el sur de Andalucía. En este caso, se realizó un desglose por tamaños de las emisiones de Cr, Co, Ni, La, Zn y Mo, permitiendo la evaluación, de una forma gráfica, de las simulaciones ejecutadas con el modelo HYSPLIT para las fracciones fina y gruesa de estos metales. Fallah Shorshani et al. (2014), por otro lado, realizaron con el modelo de dispersión Polyphemus un estudio del impacto en la calidad del agua a causa de las emisiones de Pb, Cd y Zn producidas por el tráfico y su posterior depósito por la lluvia, a escala muy reducida.

Cabe destacar que la mayoría de estos trabajos no presentan un estudio estadístico de la evaluación de sus resultados; sólo los presentados por el grupo MSC-E y Hutzell & Luecken (2008) incluyen métricas que determinan la fiabilidad de sus simulaciones. En la Tabla 1.1 se muestran resumidas las principales características de los trabajos publicados.

Tabla 1.1. Resumen y características de los modelos que incluyen modelización de metales pesados.

Referencias	Modelo	Metales	Fracciones Fina/Gruesa	Emisiones Naturales	Química
Bartnicki & Olendrzynski (1996)	HMET-50	As, Cd, Pb, Zn	No	No	No
Travnikov & Ilyin(2005) Ilyin et al. (2010,2011) Gusev et al. (2008,2009) Shatalov et al. (2013)	MSCE-HM	Pb, Cd, Hg	No	Sí	Sólo Hg
Hutzell & Luecken (2008)	CMAQ	Pb, Cd, Ni, Cr, Mn	No	No	No
Mircea et al. (2013)	FARM	Pb, Cd, As, Ni	No	Sí	No
Chen et al. (2013)	HYSPLIT	Cr, Co, Ni, La, Zn, Mo	Sí	No	No
F. Shorshani et al. (2014)	Polyphemus	Pb, Cd, Zn	Sí	No	No
González (2014) *	CHIMERE	Pb, Cd, As, Ni, Cu, Cr, Zn, Se	Sí	Sí	No
*Características del modelo según la versión desarrollada en esta tesis					

1.5 Objetivos de la tesis

Este trabajo tiene como objetivo una propuesta de mejoras a la modelización de metales pesados con el modelo CHIMERE. En primer lugar, dada la importancia de conocer realmente cuánta cantidad de metal se encuentra en la fracción respirable, y puesto que se ha documentado la existencia de metales también en la fracción gruesa de las partículas (en especial para el Cu), se ha incorporado al modelo la distinción para cada metal de una fracción fina y otra gruesa. Esta consideración es importante, pues la fracción fina supone un mayor peligro para la salud ya que por su tamaño son incorporadas fácilmente por los organismos y eliminadas con dificultad, pudiendo permanecer durante un largo periodo de tiempo en los pulmones y alveolos (Brody et al., 1984; Malilay, 1998; Oberdörster, 2001; Pope & Dockery, 2006). En los trabajos encontrados respecto a la modelización de metales a escala regional se trata a estos contaminantes como partículas finas; no se han encontrado publicaciones que presenten estudios con metales en la fracción fina y gruesa a la citada escala regional. Por tanto, este desarrollo supone un avance dentro de la modelización de los mismos, situando, en este sentido, al modelo CHIMERE en la vanguardia de la modelización de metales.

En segundo lugar, se ha incorporado al modelo la capacidad de estimar emisiones de tipo natural, en concreto emisiones producidas por el flujo de polvo hacia la atmósfera. El modelo EMEP en su versión para metales, (MSCE-HM, Travníkov & Ilyin, 2005), y recientemente el modelo FARM (Silibello et al., 2008) contemplan las emisiones naturales de algunos metales (Pb, Cd, As y Ni), considerando la resuspensión de polvo y los aerosoles marinos. En este trabajo se ha intentado simular este efecto incorporando un factor de contenido en metal en suelo, basado Richardson et al. (2001), y actuando sobre la parametrización del polvo resuspendido, ya incluida en el modelo CHIMERE.

Por último, y una vez incorporados los nuevos desarrollos en el modelo CHIMERE, se ha procedido a una evaluación de los mismos, realizando distintas simulaciones para el año 2009 para un dominio peninsular de 0.2 grados de resolución. Estas simulaciones fueron evaluadas mediante una comparación (tanto gráfica como estadística) con observaciones de metal en PM₁₀ facilitadas por el Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente (MAGRAMA). A continuación, esta nueva versión del modelo fue evaluada teniendo en cuenta los tamaños de las partículas en dos regiones de la península con elevada concentración de metales (Huelva y Barcelona, ambas con amplia cobertura de observaciones con medidas en las fracciones fina y gruesa), utilizando para ello dos dominios a alta resolución (0.025°). La evaluación en estos dominios se ha efectuado con medidas de metales en PM₁₀ y PM_{2.5},

proporcionadas por los Dres. Xavier Querol y Andrés Alastuey (IDÆA-CSIC) y el Dr. Jesús D. de la Rosa (CIQSO - Unidad Asociada CSIC-UHU “Contaminación Atmosférica” de la Universidad de Huelva), siendo estos últimos propiedad de la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía para las estaciones del sur (De la Rosa et al., 2010).

La puesta a punto de un modelo regional utilizado por numerosas instituciones internacionales y grupos de investigación en una gran cantidad de países europeos (como INERIS, CNRS, JRC), y en concreto en España, en CIEMAT, en la Universidad de Santiago de Compostela (Souto et al., 2013) o en la Universidad de Murcia (Jiménez-Guerrero et al., 2011), supondrá una contribución positiva para todos ellos, resultando en último término un beneficio adicional para los gestores de la calidad del aire.

1.6 Resumen

Los metales pesados constituyen un grave peligro para el medio ambiente y la salud humana, pues pueden ser incorporados fácilmente por los organismos vía inhalación cuando se encuentran unidos a partículas suspendidas en el aire, o por ingesta de sustancias contaminadas. Debido a su peligrosidad, resulta de suma importancia controlar su concentración en la atmósfera. Los modelos de calidad del aire permiten simular y conocer los niveles de contaminación atmosférica por metales pesados. No obstante, los metales están siendo recientemente incorporados en los modelos, y no se han encontrado demasiados trabajos publicados que aborden esta temática. El HM-Model (grupo MSC-E de EMEP) incluye Cd, Pb y Hg en su código, siendo tratados como partículas finas e inertes, y con la posibilidad de tener en cuenta la resuspensión de polvo como fuente natural (Shatalov et al., 2013). El estudio realizado por Hutzell & Luecken (2008) con el modelo CMAQ permite simular Pb, Cd, Ni, Cr y Mn también como partículas finas e inertes, y sin emisiones naturales. También el modelo FARM contiene algunos metales como partículas finas en su código (Pb, Cd, As y Ni), incluyendo este caso el polvo y los aerosoles marinos como fuentes de emisión naturales.

Este trabajo se centra en incorporar al modelo CHIMERE, un modelo con fuerte repercusión en Europa, la modelización de la fracción fina y gruesa de los metales Pb, Cd, As, Ni, Cu, Cr, Zn y Se, además de la resuspensión de polvo como fuente de emisión natural (Capítulos 3 y 4, respectivamente). En el Capítulo 5, se presentarán los resultados de la evaluación del modelo aplicado en un dominio peninsular, así como en dos más pequeños, centrados en dos regiones problemáticas de España: Huelva y Barcelona.

Tratamiento de las partículas en el modelo CHIMERE

2.1 Introducción

Los contaminantes en la atmósfera pueden constituir un riesgo potencial para el medio ambiente y la salud pública. Según la Organización Mundial de la Salud, la contaminación atmosférica en espacios urbanos causa más de dos millones de muertes prematuras cada año en todo el mundo (WHO, 2006). Como ya se ha indicado en el Capítulo 1, las partículas resultan especialmente peligrosas para la salud, ya que los seres vivos pueden incorporarlas fácilmente vía inhalación, pudiendo alcanzar los pulmones y alveolos (Brody et al., 1984; Malilay, 1998; Oberdörster, 2001; Pope & Dockery, 2006). Además, cuando se trata de partículas pequeñas, su peligrosidad aumenta de forma exponencial, ya que éstas son más difíciles de eliminar del organismo. Se estima que el 5% de las muertes debidas al cáncer de pulmón son por causa de la contaminación por partículas (Cohen et al., 2004), y, por este motivo, la legislación europea trata de regular los niveles de las mismas en el aire. Las Directivas se centran en dos tipos de partículas atendiendo a su tamaño: *PM10*, o partículas con un diámetro máximo de 10 μm , y *PM2.5* o partículas finas, con un diámetro máximo de 2.5 μm . Es destacable el hecho de que las *PM2.5* son las más peligrosas para la salud, pues su pequeño tamaño hace que penetren en los tejidos y sean más difíciles de eliminar por el organismo; un estudio realizado para el año 2010 por Lim et al. (2012) estima que estas partículas finas causaron durante ese año alrededor de 3.1 millones de muertes en el mundo.

Cuando las partículas proceden de fuentes naturales, como la sal marina, el polvo del terreno, o las cenizas volcánicas, se habla de *partículas naturales*. Si, por el contrario, las fuentes de emisión son de naturaleza humana (chimeneas, industrias, minas, transporte, etc.), se habla de *partículas antropogénicas*. Por otro lado, y atendiendo a su formación, podemos hablar de *partículas primarias* y *partículas secundarias*; las primeras provienen de multitud de fuentes de emisión, tanto naturales como antropogénicas, y las segundas se producen a causa de las transformaciones químicas de los gases y partículas que existen en la atmósfera. Las partículas gruesas de origen primario son producidas normalmente por procesos mecánicos,

como puede ser la erosión producida por el viento. Gracias a éste se producen emisiones de sal marina o polvo que entran a formar parte de la atmósfera en forma de partículas gruesas. Estas partículas son lo suficientemente grandes como para que sean rápidamente eliminadas de la atmósfera por simples procesos gravitacionales (sedimentación). Su diámetro no suele superar los 10 μm puesto que el volumen de estas partículas dificulta que sean transportadas por el viento. Las partículas finas primarias, por el contrario, son difíciles de generar mecánicamente, de modo que se producen mayoritariamente en chimeneas, o a causa de la combustión de gasolina o gasoil en los motores de los vehículos.

Los modelos atmosféricos de química y transporte permiten el estudio de la contaminación y de sus variaciones en el espacio y en el tiempo. El modelo CHIMERE es un modelo euleriano de química y transporte multiescala (Menuet et al., 2013; <http://www.lmd.polytechnique.fr/chimere/>), utilizado en multitud de trabajos sobre contaminación y calidad del aire en Europa (Hodzic et al., 2005; Bessagnet et al., 2004, 2006; Monteiro et al., 2005; Vivanco et al., 2008, 2009a,b; Colette et al., 2011; Kuznetsova et al., 2013; Terrenoire et al., 2013), y más recientemente sobre África, el Atlántico Norte, América Central, y los Estados Unidos (Hodzic et al., 2009, 2010a,b; Solazzo et al., 2012b) en estudios sobre polvo y aerosoles orgánicos. Además es usado a diferentes escalas, desde la urbana (Vautard et al., 2007; Van Loon et al., 2007; Schaap et al., 2007), hasta la continental (Solazzo et al., 2012b; Zyryanov et al., 2012).

Los metales pesados se encuentran en la atmósfera unidos a las partículas (Milford & Davidson, 1985; Molnar et al., 1995; Allen et al., 2001; Pakkanen et al., 2001; Kuloglu & Tuncel, 2005; Dillner et al., 2005). Algunos metales pesados (Pb, Cd, As, Ni, Cu, Cr, Zn y Se) fueron incluidos en el modelo en una versión desarrollada por el grupo de Modelización de la Contaminación Atmosférica del Departamento de Medio Ambiente de CIEMAT (Vivanco et al., 2010) en colaboración con INERIS, siendo tratados como partículas finas inertes. En este capítulo se estudiará el tratamiento que realiza el modelo CHIMERE a las partículas, describiendo cómo realiza el modelo la consideración de tamaños y profundizando sobre los procesos que el modelo considera en el cálculo de la concentración de partículas inertes, es decir, advección, mezcla turbulenta, depósito y coagulación. Además, por su especial relevancia y relación con el objetivo de esta tesis, se describirá cómo estima el modelo CHIMERE las emisiones naturales de polvo.

2.2 Formulación de los procesos físicos que afectan a las partículas en CHIMERE

Las partículas no mantienen sus características desde su formación hasta su eliminación, sino que van sufriendo transformaciones de tamaño y composición a lo largo de su vida, mediante determinados procesos físicos. Estos deben ser formulados de la forma más realista posible, para poder ser incluidos en un determinado modelo de química y transporte. A continuación se enumeran los procesos físicos más importantes que afectan a las partículas primarias e inertes y cómo los resuelve el modelo CHIMERE.

2.2.1 Advección y difusión

La advección y la difusión son dos términos de transporte y mezcla de contaminantes que se producen de manera habitual en la atmósfera. Mientras que el primero consiste en el transporte neto de contaminantes debido a la acción del viento, el segundo aparece a causa del estado turbulento habitual de la atmósfera. Ambos procesos físicos se formulan utilizando la ecuación de conservación de la masa (Ecuación 2.1).

$$\partial_t(c\rho) + \partial_i \mathbf{F}^i = 0 \quad (2.1)$$

donde i es una dirección espacial, c es la concentración de cierta especie, ρ representa la densidad del aire y \mathbf{F} es el flujo de masa de la especie, dependiente de la velocidad. CHIMERE está diseñado para tratar la atmósfera como un conjunto de celdas tridimensionales en las que los cambios de densidad son pequeños en comparación con los cambios temporales de la concentración, de modo que la Ecuación 2.1 puede discretizarse, tanto en el espacio como en el tiempo. Esta técnica, utilizada habitualmente en modelización atmosférica por su precisión, estabilidad y eficiencia computacional (Byun et al., 1999), es conocida como el *método del operador splitting* y permite resolver de forma individual las tres direcciones espaciales (zonal, meridional y vertical). Así pues, la variación con el tiempo c_t de la concentración es equivalente a $c_t^{(1)} + c_t^{(2)} + c_t^{(3)}$, donde $c_t^{(i)}$ es la derivada temporal en la dirección i . La Ecuación 2.1 se simplifica de acuerdo a la Ecuación 2.2, asumiendo que las variaciones de la densidad son despreciables respecto a las variaciones de concentración.

$$\rho c_t^{(i)} = -\partial_i \mathbf{F}^i \quad (2.2)$$

donde, tras discretizar también en el tiempo, obtenemos el incremento de concentración $\delta^i c$ entre las diferentes celdas n , debido al transporte en la dirección i (Ecuación 2.3):

$$\delta^i c = \left(\frac{F_{n+\frac{1}{2}}^i(t) - F_{n-\frac{1}{2}}^i(t)}{\Delta x} \right) \Delta t \quad (2.3)$$

Esta ecuación puede resolverse numéricamente de múltiples formas, dependiendo del proceso físico y de las características del transporte. Así, CHIMERE permite la opción de resolver la Ecuación 2.3 para el transporte horizontal mediante los esquemas de *upwind* (Courant et al., 1952), *Van Leer* (Van Leer, 1979), o parabólico o *PPM* (Colella & Woodward, 1984), de primer, segundo y tercer orden, respectivamente. El método *upwind* calcula el balance de masa en la capa más baja, sumando todos los flujos de entrada y restando los flujos de salida, y añadiendo un viento vertical entre esta capa y la siguiente para conseguir este balance. La misma operación se realiza para la segunda capa, teniendo en cuenta ahora los flujos provenientes de la capa inferior. Este procedimiento se ejecuta para todas las capas teniendo en cuenta la velocidad del viento u , como muestra la Ecuación 2.4, consiguiendo así un transporte vertical total. La solución obtenida introduce la llamada difusión numérica, que provoca que los contaminantes se difundan artificialmente a las celdas anexas y además se mezclen dentro de una misma celda, constituyendo un problema cuando se trata de modelizar la advección pura. Además, puede resultar en una velocidad de transporte errónea, incrementando el error numérico, que se va acumulando, limitando en cierta medida este algoritmo. El trabajo realizado por Molina et al. (2011) indica que en dominios semejantes a los de este estudio, el resultado no se ve afectado de forma significativa según el método de resolución utilizado, de forma que en este trabajo se ha optado por el método de menor tiempo de ejecución, el *upwind*.

$$\begin{aligned} u_{n+\frac{1}{2}}(t) > 0 &\rightarrow F_{n+\frac{1}{2}}(t) = c_n \rho_n u_{n+\frac{1}{2}}(t) \\ u_{n+\frac{1}{2}}(t) < 0 &\rightarrow F_{n+\frac{1}{2}}(t) = c_{n+1} \rho_{n+1} u_{n+\frac{1}{2}}(t) \end{aligned} \quad (2.4)$$

El transporte vertical contempla la mezcla turbulenta, que depende en gran medida del número y del grosor de las capas de la atmósfera que contempla el modelo. CHIMERE utiliza los mismos esquemas que usa para el transporte horizontal (*upwind* y *Van Leer*), adaptados a

unas celdas de espesor variable. Es importante destacar que para resolver correctamente la ecuación y obtener valores realistas, la masa de cada contaminante debe conservarse en cada celda. La velocidad vertical turbulenta w_k entre las capas k y $k+1$ se define en la Ecuación 2.5:

$$w_k = \frac{K_z}{\frac{1}{2}(h_k + h_{k+1})} \quad (2.5)$$

donde K_z es el coeficiente de difusividad (m^2s^{-1}), y h_k y h_{k+1} son los espesores de las capas k y $k+1$, respectivamente. El flujo en la capa k de densidad ρ_k se calcula como:

$$F = \frac{w_k \left(c_{k+1} + \frac{\rho_k}{\rho_{k+1}} - c_k \right)}{h_k} \quad (2.6)$$

2.2.2 Coagulación

Las partículas suspendidas en la atmósfera pueden unirse unas a otras a causa de su continuo movimiento browniano dentro de la misma mediante el proceso de coagulación, dando lugar a partículas aún mayores. CHIMERE basa sus cálculos para la coagulación en el estudio publicado por Gelbard & Seinfeld (1980), que formula el balance de masa relacionado con este proceso con la Ecuación 2.7. En él, se explica cómo puede discretizarse la función de distribución de la densidad de las partículas en un número finito de intervalos (Warren, 1986), en los cuales puede realizarse el reparto de la concentración de dichas partículas según su tamaño.

$$\begin{aligned} \left[\frac{dQ_l^k}{dt} \right]_{coag} = & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{l-1} \sum_{j=1}^{l-1} [{}^{1a}\beta_{i,j,l} Q_j^k Q_i + {}^{1b}\beta_{i,j,l} Q_i^k Q_j] - \sum_{i=1}^{l-1} [{}^{2a}\beta_{i,l} Q_i Q_l^k + {}^{2b}\beta_{i,l} Q_l Q_i^k] \\ & - \frac{1}{2} {}^{3}\beta_{l,l} Q_l Q_l^k - Q_l^k \sum_{i=l+1}^m {}^{4}\beta_{i,l} Q_i \end{aligned} \quad (2.7)$$

donde Q_l^k es la concentración de masa de la partícula k de sección l , y ${}^{1a}\beta$, ${}^{1b}\beta$, ${}^{2a}\beta$, ${}^{2b}\beta$, ${}^3\beta$ y ${}^4\beta$ son los coeficientes seccionales de coagulación que dependen de las características de la partícula y de la meteorología (Fuchs, 1964). El primer término de la ecuación representa el

aumento de contaminante en la sección l debido a la coagulación de partículas de secciones inferiores; el segundo constituye la pérdida de partículas en l debido a la coagulación de partículas de esta misma sección con otras de intervalos inferiores; el tercero es la pérdida por la coagulación entre las partículas de la propia sección l , las cuales aumentan de tamaño y pasan a formar parte de otra sección mayor, y el cuarto representa la pérdida por coagulación de partículas de la sección l con otras de intervalos mayores.

La coagulación va a depender del número de colisiones entre las partículas y del diámetro de las mismas. Se puede apreciar en Seinfeld & Pandis (2006) (Figura 12.5 de dicha publicación) la efectividad de la formación de una partícula mayor tras la unión de otras dos más pequeñas, de diámetro D_{p1} y D_{p2} . La coagulación se producirá con más frecuencia cuando la diferencia entre las dos partículas originales sea mayor.

2.2.3 Emisiones de polvo

El problema de la erosión del suelo y, en consecuencia, la emisión de polvo, se trata en CHIMERE de forma simplificada. El modelo tiene en cuenta dos tipos de flujo de polvo: el procedente de la erosión del suelo, y el que se produce a causa de la resuspensión de las partículas de polvo previamente depositadas en el suelo. CHIMERE calcula el flujo vertical de polvo a causa de la erosión, en $\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$, según la siguiente ecuación (Zender et al., 2003; Marticorena & Bergametti, 1995):

$$F_e = \alpha C u_{*s} (u_{*s}^2 - u_{*t}^2) \quad (2.8)$$

$$u_{*t} = f_w u_{*0} \quad (2.9)$$

donde C , definido como $C = f_b f_c C_i$, es un coeficiente que varía según la superficie, pues depende de un factor de la corteza, f_c , y de la fracción de suelo desnudo en la que existe polvo, f_b . El modelo considera el producto $f_b f_c$ constante, y con un valor optimizado para que las correlaciones entre modelo y observación sean buenas: $f_b f_c = 4 \cdot 10^{-3}$ (Putaud et al., 2004). C_i , se calcula según Zender et al (2003), dividiendo la densidad local del aire entre la gravedad, multiplicado por un factor de 2.61. El flujo de polvo por erosión también depende de la constante u_{*0} , que es la velocidad mínima de fricción para el polvo en el suelo seco, de u_{*s} , que es la velocidad de saltación, y de la velocidad de fricción límite, u_{*t} , factor que se

asume únicamente dependiente de la humedad gravimétrica del suelo, w (Fécan et al., 1999). Esta aproximación puede traer numerosos errores, puesto que u_{*t} también depende del tipo de suelo. El parámetro α es la eficiencia de saltación que describe el ratio del flujo vertical con el flujo horizontal de saltación, y será explicada más adelante. Según Fécan et al. (1999), el factor de la humedad del suelo, f_w , es determinante en la erosión, y viene dado por:

$$\begin{aligned} w < w_t &\rightarrow f_w = 1 \\ w > w_t &\rightarrow f_w = \sqrt{1 + 1.21(100(w - w_t))^{0.68}} \end{aligned} \quad (2.10)$$

donde w_t es la humedad gravimétrica umbral del suelo, para la que el modelo toma un valor constante de 0.1 kg kg^{-1} , pues es el valor dominante en regiones como la de Europa. Para valores de w superiores a 0.2 kg kg^{-1} , el modelo considera nulas las emisiones de polvo; sólo cuando w es inferior a 0.16 kg kg^{-1} se sigue la formulación aquí presentada, realizando una interpolación para valores de w entre 0.16 y 0.2 kg kg^{-1} .

La *saltación* es una forma de transporte de partículas a través de fluidos, como puede ser el viento. Se produce cuando las partículas son de tamaño tal que ya no pueden ser transportadas por suspensión. El viento levanta las partículas y las transporta hasta que vuelven a caer a la superficie, a causa de la gravedad. CHIMERE tiene en cuenta este tipo de transporte mediante el factor de eficiencia de saltación, α , que es tomado como un valor constante de $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^{-1}$ (valor típico obtenido en el norte de España y Nigeria por Gomes et al., 2003) a pesar de ser un factor que depende del suelo (Marticorena & Bergametti, 1995). El modelo asume, además, que un 50% de las partículas de polvo que se producen por saltación, debida a la erosión, tienen un tamaño comprendido entre los 10 y los $40 \mu\text{m}$, un 45% entre los 2.5 y los $10 \mu\text{m}$, y un 5% de tamaño inferior a los $2.5 \mu\text{m}$.

La saltación no es la única manera de transporte de polvo, también lo es la *resuspensión* a causa del viento de las partículas más pequeñas ya depositadas en el suelo. Estas partículas pueden originarse en la atmósfera o en la biosfera (Loosmore, 2003), debido a la degradación mecánica o biológica de diferentes partes de las plantas (Simoneit & Mazurek, 1982). Suponiendo un origen primario para estas partículas, por simplicidad, la fórmula empírica (Loosmore, 2003) para calcular su tasa de resuspensión (s^{-1}) resulta en:

$$\Lambda = 0.01 \frac{u_*^{1.43}}{\tau^{1.03}} \quad (2.11)$$

con τ como el tiempo transcurrido desde el inicio de la resuspensión. Se asume que las partículas se depositan primero, y luego ocurre su resuspensión, aunque en la realidad este proceso es simultáneo. Dado que estos procesos son de difícil medida, el modelo asume que la cantidad de polvo disponible para la resuspensión sólo depende de la humedad del suelo. El flujo de resuspensión entonces es calculado por CHIMERE según:

$$F_r = P f_w u_*^{1.43} \quad (2.12)$$

donde es f_w el factor de la humedad del suelo, ya definido en la Ecuación 2.10, y P es una constante que ajusta la masa de las partículas PM10. CHIMERE asume que 2/3 de las partículas que se ven afectadas por la resuspensión tienen un diámetro inferior a $2.5 \mu\text{m}$, pues son más ligeras y el viento las levantará más fácilmente; el otro tercio restante se supone con un diámetro comprendido entre los 2.5 y los $10 \mu\text{m}$.

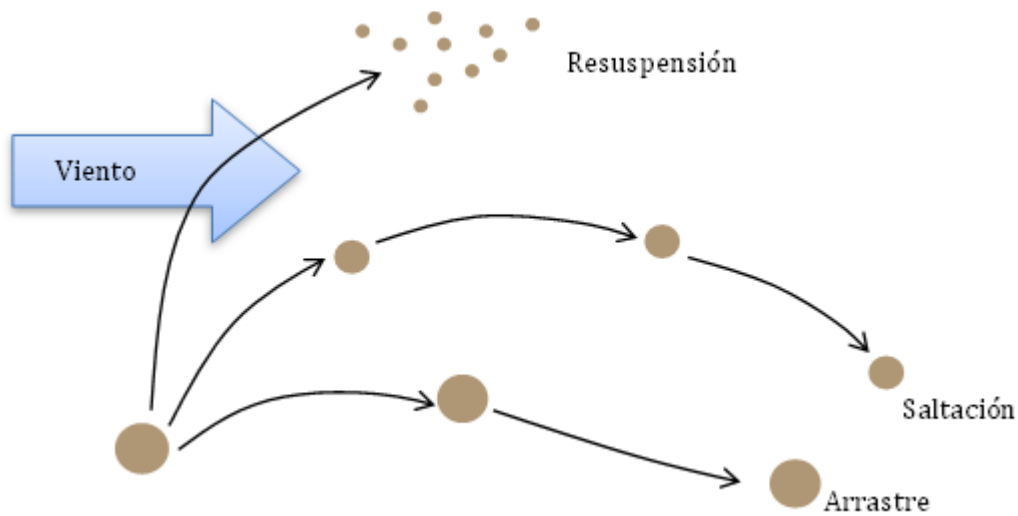


Figura 2.1. Tipos de transporte de partículas de polvo.

Una vez calculados ambos tipos de flujo de polvo (el originado por la erosión del suelo y el producido por la resuspensión), y tras aplicar los porcentajes a los distintos tamaños de partículas propios de cada tipo de flujo, se obtiene un flujo total como suma de los dos procesos. La erosión adquiere gran importancia en regiones desérticas, como África, mientras que la resuspensión de polvo es predominante en zonas como Europa (Menut et al., 2013). Por

otra parte, el contenido de metal que pudieran contener las partículas transportadas desde fuera del dominio no han sido consideradas en este trabajo. Por consiguiente, la suma de los flujos de erosión y resuspensión será denominada a lo largo de esta tesis simplemente *flujo de resuspensión de polvo*.

2.2.4 Depósito

Las partículas pueden ser eliminadas de la atmósfera mediante los distintos procesos de depósito. Tal y como se mencionó en el apartado 1.3, existen dos tipos de depósito, cada uno de ellos con características y formulación diferente. El depósito seco es la captura directa de los contaminantes por las distintas superficies, mediante impacto, difusión o sedimentación. El depósito húmedo es la absorción de las especies contaminantes por hidrometeoros y su posterior precipitación hacia el suelo.

El *depósito seco* se puede describir mediante una analogía con resistencias, basada en el concepto de la resistencia que opone cada uno de los implicados en el depósito (Wesely, 1989), y es distinto dependiendo de si se trata de gases o partículas. Para estas últimas, el depósito va a depender directamente de dos factores, la difusividad turbulenta, y la difusividad de la capa laminar, situada cerca del suelo. La velocidad de depósito V_d vendrá dada por la Ecuación 2.13:

$$V_d = \frac{1}{R_a + R_b + R_a R_b V_s} + V_s \quad (2.13)$$

donde R_a es la resistencia aerodinámica y R_b es la resistencia cuasi-laminar. La velocidad de sedimentación V_s representa el efecto de la gravedad en las partículas, y depende de la densidad de la partícula ρ_p , de su diámetro D_p y de la viscosidad dinámica μ :

$$V_s = \frac{1}{18} \frac{D_p^2 \rho_p g C_c}{\mu} \quad (2.14)$$

donde C_c es el coeficiente de Cunningham que tiene en cuenta las discontinuidades producidas por los choques entre las partículas y las moléculas del gas en el que se encuentran inmersas; este parámetro se toma como la unidad cuando las partículas son grandes, pues estas discontinuidades surgen únicamente cuando el diámetro de las partículas es

excesivamente pequeño (Seinfeld & Pandis, 1997). La resistencia aerodinámica R_a (Ecuación 2.11) está asociada al paso de la partícula por la capa turbulenta, por lo que va a depender de varios parámetros turbulentos, como la velocidad de fricción u_* , la rugosidad de la superficie z_0 , o la longitud de Monin-Obukhov, L .

$$R_a = \frac{1}{ku_*} \left[\ln \left(\frac{z}{z_0} \right) - \Psi_M \left(\frac{z}{L} \right) \right] \quad (2.15)$$

donde k es el número de Karman ($k=0.41$) y Ψ_M es una función que tiene en cuenta la estabilidad de la capa (Zhang et al., 2001). La resistencia cuasi-laminar R_b de la capa homónima también influye en la velocidad de depósito de las partículas, y sigue la Ecuación 2.16:

$$R_b = \frac{1}{\varepsilon_0 u_* (E_B + E_{IM} + E_{IN}) R_1} \quad (2.16)$$

donde ε_0 es una constante empírica de valor aproximadamente 3, E_B es la efectividad de difusión browniana, E_{IM} es la efectividad de impacto y E_{IN} la efectividad de la captura. R_1 es el factor de corrección que representa la fracción de las partículas que se adhieren a la superficie, que depende del número de Stokes, St , y se define en la Ecuación 2.17 (Slinn, 1982):

$$R_1 = \exp(-St^{1/2}) \quad (2.17)$$

Las distintas efectividades dependen en gran medida del tipo de superficie, de tal modo que, para la efectividad de difusión browniana:

$$E_B = Sc^{-\gamma} \quad (2.18)$$

que varía en función del número de Schmidt, Sc , y el parámetro γ , que toma valores distintos dependiendo del uso de suelo (Zhang et al., 2001). La efectividad de impacto ha sido formulada por numerosos autores, teniendo en cuenta también el tipo de superficie. Slinn (1982) utiliza una formulación semi-empírica para E_{IM} en superficies lisas:

$$E_{IM} = 10^{-3/St} \quad (2.19a)$$

Peters & Eiden (1992) plantearon otra ecuación que incluye una constante α dependiente del tipo de suelo (Ecuación 2.19b):

$$E_{IM} = \left(\frac{St}{\alpha + St} \right)^2 \quad (2.19b)$$

Giorgi (1982) propuso dos fórmulas, una para superficies lisas o con algún elemento abrupto (Ecuación 2.19c), y otra para superficies con vegetación (Ecuación 2.19d):

$$E_{IM} = \frac{St^2}{400 + St^2} \quad (2.19c)$$

$$E_{IM} = \left(\frac{St}{0.6 + St} \right)^{3.2} \quad (2.19d)$$

Davidson et al. (1982) formularon la Ecuación 2.19e para las zonas de baja vegetación:

$$E_{IM} = \frac{St^3}{St^3 + 0.753St^2 + 2.796St - 0.202} \quad (2.19e)$$

CHIMERE tiene la capacidad de escoger la forma de calcular E_{IM} , según el uso de suelo a considerar. A su vez, el modelo también calcula el número de Stokes teniendo en cuenta la superficie.

La efectividad de captura, E_{IN} viene dada por la Ecuación 2.20, según Slinn (1982). Este parámetro depende del radio característico de los elementos colectores, A , que depende del tipo de superficie.

$$E_{IN} = \frac{1}{2} \left(\frac{D_p}{A} \right)^2 \quad (2.20)$$

El *depósito húmedo* de partículas afecta a aquellas que se encuentran dentro de la nube o debajo de ella. Las partículas que se encuentran dentro pueden ser eliminadas por coagulación a causa de pequeñas gotas existentes dentro de la propia nube, o por gotas mayores que van a precipitar (*in-cloud scavenging*). De hecho, estas partículas actúan como núcleos de condensación, favoreciendo la nucleación en las nubes. Según Tsyro (2002) y Guelle et al. (1998), el flujo de depósito, Q , producido por este fenómeno viene dado por la Ecuación 2.21:

$$\left[\frac{dQ_l^k}{dt} \right] = - \frac{\epsilon_l P_r}{w_1 h} Q_l^k \quad (2.21)$$

donde ϵ_l es un coeficiente empírico que depende de la composición de la partícula, w_1 el contenido de agua líquida (g cm^{-3}), h el grosor de la capa considerada (cm) y Pr ($\text{g cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) el ratio de precipitación de la misma zona. Para las partículas que se encuentran debajo de las nubes se sigue una formulación ligeramente distinta (Seinfeld & Pandis, 2006; Jung et al., 2002), pues éstas serán eliminadas por gotas que ya están precipitando (*sub-cloud scavenging*):

$$\left[\frac{dQ_l^k}{dt} \right] = - \frac{\alpha Pr E_l}{u_g} Q_l^k \quad (2.22)$$

con α como coeficiente empírico, Pr el ratio de precipitación ($\text{g cm}^{-2}\text{s}^{-1}$), E_l el coeficiente de eficiencia de colisión entre las partículas y las gotas (Slinn, 1983), y u_g (cm s^{-1}) la velocidad de caída de dichas gotas. Por analogía con el depósito seco, se puede definir una velocidad de depósito húmedo (V_w):

$$V_w = \frac{Q_l^k}{C_0} \quad (2.23)$$

siendo Q_l^k el flujo de contaminantes hacia el suelo debido al depósito húmedo y C_0 la concentración de éstos junto al suelo.

2.3 Distribución de tamaños

De entre todas las cualidades que caracterizan a las partículas, la masa, la concentración, las propiedades aerodinámicas o la composición química, el tamaño de las partículas es quizá la que juega el papel más importante en los procesos atmosféricos. El modelo CHIMERE incluye una distribución de tamaños (Bessagnet et al., 2005), descrita en Gelbard & Seinfeld (1980) que los clasifica y divide en secciones según el diámetro de la partícula. Esta aproximación es útil para tratar con partículas, pues permite discretizar la función de distribución de densidad en un número finito de intervalos l de tamaños determinados, D_g . La Ecuación 2.24 representa esta función de distribución de densidad discretizada:

$$q(x) = \frac{dQ}{dx} \quad (2.24)$$

donde x es el logaritmo de la masa de la partícula y Q es una función que representa la concentración de la masa. Si tenemos una partícula k dentro de su sección l , la concentración de masa total en el intervalo l será:

$$Q_l = \int_{x_{l-1}}^{x_l} q(x) dx = \sum_k Q_l^k \quad (2.25)$$

CHIMERE permite elegir el número de intervalos para la función de distribución de las partículas.

Algunos estudios han tratado de conseguir una función matemática que represente la distribución de tamaños de las partículas que existen en la atmósfera. Experimentalmente, se ha podido observar que la *distribución log-normal* o *gaussiana* (Ecuación 2.26) es la que más se acerca a la realidad (Aitchison & Brown, 1957; Tobias, 1993). Esta función está caracterizada por un diámetro medio D_g y una desviación geométrica estándar σ_g , y tiene como especial característica que el logaritmo del diámetro sigue una distribución normal. La función de distribución gaussiana se muestra en la Ecuación 2.26:

$$\frac{dN}{d \ln D_g} = \frac{N_T}{\sqrt{2\pi \ln \sigma_g}} \exp \left[-\frac{(\ln D_g - \ln \bar{D}_{gN})^2}{2(\ln \sigma_g)^2} \right] \quad (2.26)$$

donde N es el número de partículas cuyo logaritmo está comprendido entre $\ln D_g$ y $\ln D_g + d \ln D_g$, N_T es el número total de partículas, y \bar{D}_{gN} es el diámetro medio considerando todas las partículas. La ventaja que tiene representar la distribución de tamaño de las partículas con esta función (Figura 2.2) es que el valor de σ_g es el mismo sin importar si estamos tratando con el número de partículas, con la masa, la superficie, o el volumen. Además, permite representar mejor las variables en las que su mayor concentración se encuentra cerca del origen, como es el caso de la cantidad de partículas y el tamaño.

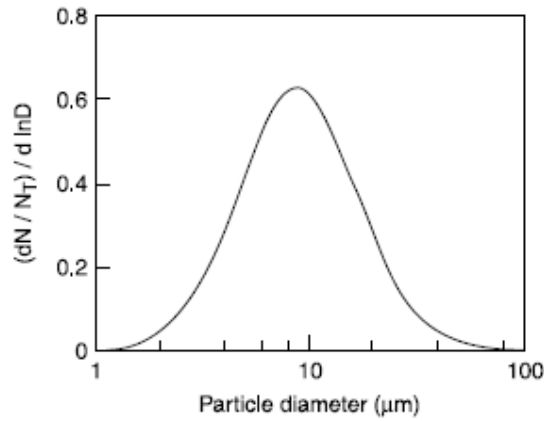


Figura 2.2. Función de distribución del tamaño de las partículas.

CHIMERE calcula, de forma similar, la fracción de masa M_l de cada intervalo l con la Ecuación 2.27. Utiliza para ello la función error *erf*, la cual sigue también una distribución normal como la de la Figura 2.2. La fracción de masa de cada intervalo dependerá, como es de suponer, del diámetro mínimo y máximo de cada sección ($d_{min,l}$ y $d_{max,l}$, respectivamente), del diámetro medio D_g , y de la desviación geométrica estándar σ_g .

$$M_l = 0.5 \left| \operatorname{erf} \left(\frac{\ln \frac{d_{max,l}}{D_g}}{\sqrt{2} \ln \sigma_g} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{\ln \frac{d_{min,l}}{D_g}}{\sqrt{2} \ln \sigma_g} \right) \right| \quad (2.27)$$

Con todo ello, el modelo realiza una división de la distribución de tamaños gaussiana de las partículas en intervalos finitos, cuyo número puede ser elegido por el usuario, atendiendo al diámetro medio y a la desviación geométrica estándar de cada tipo de partícula. El modelo realiza un reparto teniendo en cuenta su tamaño, y sitúa las partículas en un intervalo u otro. En la Tabla 2.1 se presentan los distintos rangos para un ejemplo de 6 intervalos, que es el utilizado en este trabajo. Según esta distribución, el modelo clasifica las partículas gruesas (de

tamaño comprendido entre los 2.5 y los 10 μm) dentro del intervalo 5, y las partículas finas (de tamaño menor a 2.5 μm) en intervalos inferiores.

Tabla 2.1. Intervalos de la distribución de tamaños de CHIMERE.	
Intervalo 1	partículas con diámetro comprendido entre $9.8 \cdot 10^{-3}$ y $3.9 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}$.
Intervalo 2	partículas con diámetro comprendido entre $3.9 \cdot 10^{-2}$ y $1.6 \cdot 10^{-1} \mu\text{m}$.
Intervalo 3	partículas con diámetro comprendido entre $1.6 \cdot 10^{-1}$ y $6.3 \cdot 10^{-1} \mu\text{m}$.
Intervalo 4	partículas con diámetro comprendido entre $6.3 \cdot 10^{-1}$ y 2.5 μm .
Intervalo 5	partículas con diámetro comprendido entre 2.5 y 10 μm .
Intervalo 6	partículas con diámetro comprendido entre 10 y 40 μm .

Los valores para el diámetro medio y la desviación geométrica estándar que se han utilizado se encuentran reflejados en la Tabla 2.2. Además, en la Figura 2.3 se puede apreciar la distribución de tamaños para las partículas gruesas y finas.

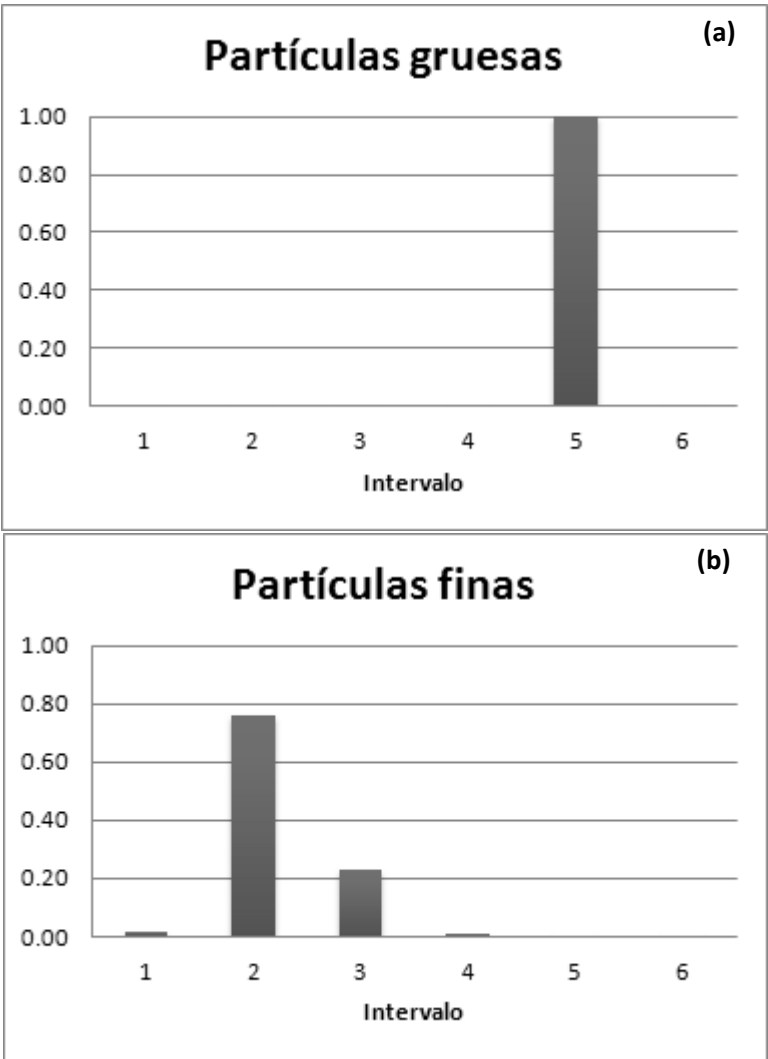


Figura 2.3. Distribución de tamaños en los intervalos de CHIMERE de las partículas gruesas (a) y las partículas finas (b).

2.3.1 Metales pesados

Los metales, en la versión del modelo CHIMERE desarrollada a través de la colaboración entre CIEMAT e INERIS, son considerados como partículas inertes, de modo que no sufrirán reacciones químicas a lo largo de su vida. Como ya se ha indicado, se encuentran en la atmósfera unidos a las partículas, especialmente a las finas (Milford & Davidson, 1985; Molnar et al., 1995; Allen et al., 2001; Pakkanen et al., 2001; Kuloglu & Tuncel, 2005; Dillner et al., 2005). Por ello, su distribución de tamaños básica en la citada versión de metales del modelo, es similar a la de las partículas finas, cuyos valores para el diámetro medio y la desviación geométrica estándar utilizados se encuentran reflejados en la Tabla 2.2. En la Figura 2.4 se puede apreciar la distribución de tamaños de los mismos, quedando situados dentro de los intervalos 2 y 3 (es decir, entre $3.9 \cdot 10^{-2}$ y $6.3 \cdot 10^{-1} \mu\text{m}$), de los 6 en total que se han elegido. Además, cabe señalar que dado que los metales pesados son considerados como partículas, también se verán afectadas por los mismos procesos físicos que el resto de partículas no reactivas, citadas con anterioridad en el apartado 2.2.

Tabla 2.2. Diámetro medio y desviación geométrica estándar de las partículas.		
Tipo de partícula	D_g (metros)	σ_g
Partículas gruesas	$4 \cdot 10^{-6}$	1.1
Partículas finas	$0.11 \cdot 10^{-6}$	1.6
Metales pesados	$0.15 \cdot 10^{-6}$	1.6

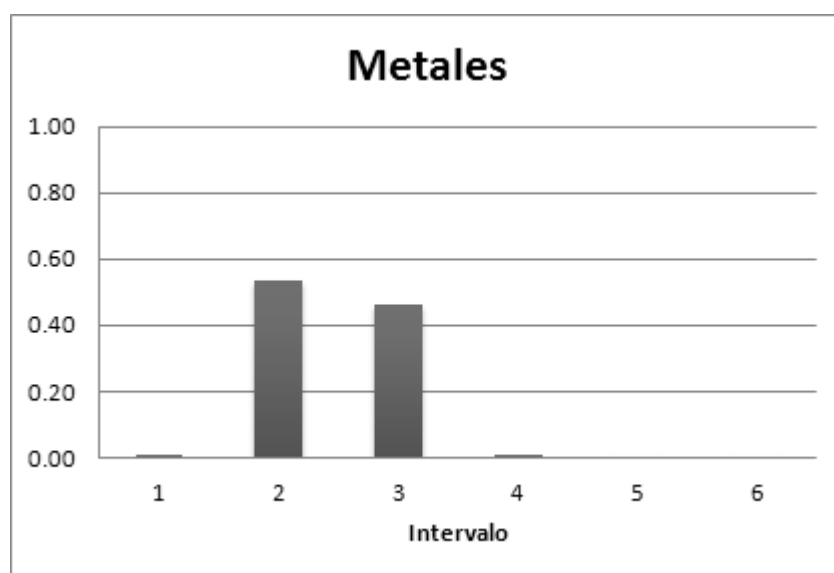


Figura 2.4. Distribución de tamaños en los intervalos de CHIMERE de los metales.

En el capítulo siguiente de este trabajo se considerará una nueva distribución de tamaños para los metales, en la que se ha tenido en cuenta por primera vez en este modelo una diferenciación entre la fracción gruesa y la fracción fina de los mismos.

2.4 Resumen

La modelización es un recurso que ayuda al estudio de los contaminantes atmosféricos, pues tiene en cuenta los procesos físicos y químicos que les afectan. Tiene múltiples aplicaciones en el campo de la gestión medioambiental, como la evaluación de la calidad del aire, completando las medidas obtenidas en las estaciones de vigilancia.

CHIMERE, que es un modelo euleriano de transporte-química multiescala con multitud de contaminantes incluidos en su código, es el modelo que se ha utilizado en este trabajo. Pb, Cd, As, Ni, Cu, Cr, Zn y Se fueron incluidos en el modelo por el grupo de Modelización de la Contaminación Atmosférica del Departamento de Medio Ambiente de CIEMAT en 2010 como partículas inertes. Estos metales, como el resto de partículas, se ven afectados por los procesos de advección, difusión, coagulación, o depósito, en los cuales es necesario tener en cuenta el tamaño de las partículas. A lo largo de este capítulo se ha descrito el modo en que CHIMERE trata estos procesos. Además, se ha explicado cómo el modelo estima los sectores de tamaños para las partículas, basándose en una distribución normal, que es diferente para cada tipo de partícula. Para los metales, considerados hasta ahora como partículas finas en el modelo CHIMERE, la distribución de tamaños queda representada entre dos intervalos 2 y 3. La importancia del tamaño de la partícula a la hora de calcular los procesos citados anteriormente, unido a los indicios publicados sobre la presencia de metales también en la fracción gruesa, requiere una mejora dentro de la actual versión del modelo CHIMERE desarrollada en CIEMAT, siendo necesario incluir un tratamiento diferente para las especies finas y gruesas.

Mejoras en el modelo CHIMERE I.

Introducción de las fracciones fina y gruesa de los metales

3.1 Introducción

El tamaño de las partículas juega un papel crucial en la salud y en el medio ambiente. Tal y como se explicó en el capítulo anterior, la inhalación de partículas pequeñas puede provocar graves problemas pulmonares, pues debido a su tamaño, no pueden ser eliminadas por el organismo (Brody et al., 1984; Malilay, 1998; Oberdörster, 2001; Pope & Dockery, 2006). La mayoría de los procesos físicos dependen también del tamaño de las partículas, como la coagulación, la saltación y resuspensión, y la velocidad de depósito, algo que afecta directamente a las superficies vegetales de los distintos ecosistemas. En general, el tamaño de partícula afecta a la efectividad del transporte del contaminante hasta la superficie receptora, y a la capacidad de la misma para capturar o absorber estas sustancias. Las hojas capturarán mejor las partículas finas, de modo que éstas entran al interior de la planta, mientras que las partículas gruesas se quedarán únicamente en la superficie.

En los trabajos publicados con modelos regionales de calidad del aire, se trata a los metales como partículas finas, pues el mayor porcentaje viene adherido a éstas (Milford & Davidson, 1985; Allen et al., 2001; Molnar et al., 1995; Pakkanen et al., 2001; Kuloglu & Tuncel, 2005; Dillner et al., 2005). Sin embargo, varios estudios señalan también la existencia de metales en la fracción gruesa, en especial para algunos metales, como se verá más adelante. Así, por ejemplo, se han encontrado publicaciones referidas al tamaño de los metales para Reino Unido en Allen et al. (2001), en Kuloglu & Tuncel (2005) con estudios para Turquía, o en Witt et al. (2010) para la región de Oxford (UK).

En la versión del modelo CHIMERE que considera la simulación de metales desarrollada por el CIEMAT, los metales se representan como partículas finas. En el marco de esta tesis se han definido, para cada metal considerado (Pb, Cd, As, Ni, Cu, Cr, Zn y Se), dos nuevas especies en función de su tamaño, correspondientes a una fracción gruesa (metales asociados a partículas de diámetro comprendido entre 2.5 y 10 μm), y una fracción fina (metales asociados a partículas de diámetro inferior a 2.5 μm). En el caso del Pb, por ejemplo, se ha implementado la especie Pb_C como la fracción gruesa, y Pb_F como la fracción fina.

En este capítulo se describe cómo se ha desarrollado la nueva distribución de tamaños para cada una de las nuevas especies, fina y gruesa, y para cada metal. Asimismo, se expone la metodología utilizada para la desagregación de las emisiones de metales en estas dos nuevas especies. Se han utilizado para ello datos de medidas de metales en partículas PM10 y PM2.5 en algunas estaciones españolas, así como datos recogidos en las publicaciones disponibles.

3.2 Nueva distribución de tamaños de los metales

Hasta ahora, en el modelo CHIMERE los metales pesados eran considerados como una única especie particulada con diámetro menor a 2.5 μm . La novedad añadida en este trabajo es la incorporación de dos nuevas especies para cada metal: *C* (de *coarse*, fracción gruesa) y *F* (fracción fina). La especie gruesa de cada elemento engloba las partículas cuyo diámetro quede comprendido entre 2.5 y 10 μm ; por el contrario, la especie fina contiene aquellas partículas con diámetro inferior a 2.5 μm . En la Tabla 3.1 se resumen los antiguos y los nuevos nombres de los metales incluidos en CHIMERE.

Tabla 3.1. Comparativa de la nueva nomenclatura frente a la antigua de los metales pesados en CHIMERE			
	Especie original	Especies nuevas (finas y gruesas)	
Pb	Pb	Pb_F	Pb_C
Cd	Cd	Cd_F	Cd_C
As	As	As_F	As_C
Ni	Ni	Ni_F	Ni_C
Cu	Cu	Cu_F	Cu_C
Cr	Cr	Cr_F	Cr_C
Zn	Zn	Zn_F	Zn_C
Se	Se	Se_F	Se_C

El modelo realiza el tratamiento de los tamaños de las partículas dividiéndolos en secciones o intervalos I , según el diámetro D_g de las mismas; en este trabajo, se han

considerado 6 intervalos (Tabla 3.2). El reparto se efectúa mediante una distribución de tamaños (Bessagnet et al., 2005), descrita en Gelbard & Seinfeld (1980), formulada en el apartado 2.3 de esta misma tesis. La versión de CHIMERE desarrollada hasta la fecha por el CIEMAT asignaba a los metales los intervalos 2 y 3 (de los 6 totales), de modo que todos eran tratados como partículas de diámetro comprendido entre $3.9 \cdot 10^{-2}$ y $6.3 \cdot 10^{-1} \mu\text{m}$. La creación de las nuevas especies supuso también la estimación de una nueva distribución de tamaños, basadas en trabajos como el de Allen et al. (2001) o Kuloglu & Tuncel (2005), y en un estudio propio realizado en el marco de esta tesis con observaciones en estaciones españolas, detalladas en la Tabla 3.3.

Tabla 3.2. Intervalos de tamaños considerados por CHIMERE para una distribución en 6 sectores.	
Intervalo 1	partículas con diámetro comprendido entre $9.8 \cdot 10^{-3}$ y $3.9 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}$.
Intervalo 2	partículas con diámetro comprendido entre $3.9 \cdot 10^{-2}$ y $1.6 \cdot 10^{-1} \mu\text{m}$.
Intervalo 3	partículas con diámetro comprendido entre $1.6 \cdot 10^{-1}$ y $6.3 \cdot 10^{-1} \mu\text{m}$.
Intervalo 4	partículas con diámetro comprendido entre $6.3 \cdot 10^{-1}$ y $2.5 \mu\text{m}$.
Intervalo 5	partículas con diámetro comprendido entre 2.5 y $10 \mu\text{m}$.
Intervalo 6	partículas con diámetro comprendido entre 10 y $40 \mu\text{m}$.

El trabajo realizado por Allen et al. (2001) presenta una distribución de tamaños para algunos metales (Pb, Cd, Se, Sn, Mn, Ni, Zn, Hg, Cu y Co) obtenida gracias a las medidas de su concentración en aire en dos zonas del Reino Unido (Inglaterra central y Auchencorth Moss). El artículo presenta unas gráficas en las que se puede ver que las distribuciones obtenidas se asemejan bastante a una función log-normal. De ellas es posible extraer información sobre la distribución de tamaños de los metales, como el diámetro de partícula de cada metal que predomina en la atmósfera (Figuras 3.1 y 3.2).

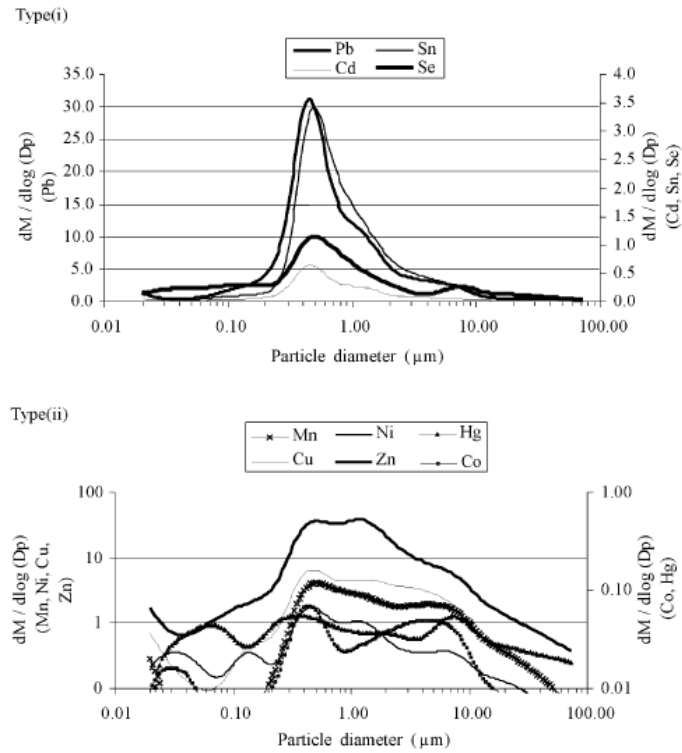


Figura 3.1. Distribución de tamaños de algunos metales en Inglaterra central. (Figura extraída de *Allen et al., 2001*)

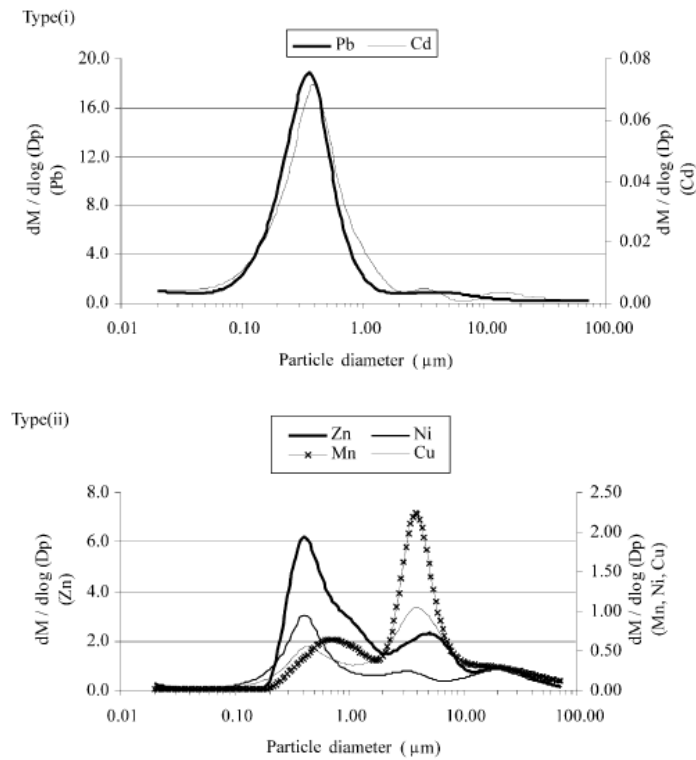
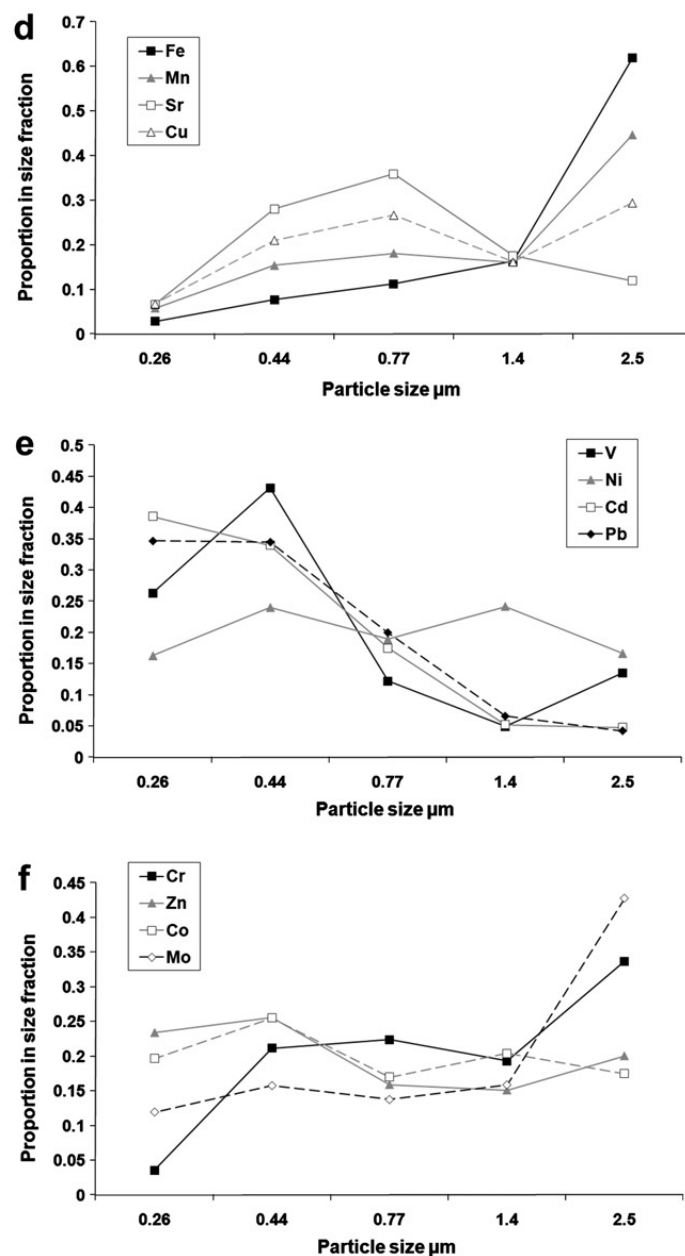


Figura 3.2. Distribución de tamaños de algunos metales en Auchencorth Moss. (Figura extraída de *Allen et al., 2001*)

En las gráficas se puede observar que para algunos metales como Pb y Cd, existe un máximo principal de concentración muy pronunciado en 0.5 μm , mientras que otros como Ni, Zn, As o Cr también presentan un máximo secundario en 4.0 μm . En el caso del Cu, por ejemplo, el máximo principal de concentración se encuentra en los 4.0 μm , como puede apreciarse en la Figura 3.2.

Kuloglu & Tuncel (2005) enseñan unas distribuciones de tamaño de partículas para distintos elementos, entre ellos As, Cd, Pb, Ni, Cr, Zn y Se, obtenidas de observaciones realizadas en la costa mediterránea de Turquía. Sus resultados indican que el 60-70% de las partículas que fueron medidas de As, Cd, Pb, Zn y Se tienen diámetros inferiores a 0.41 μm , mientras que el 10-30% de las partículas supera los 2.1 μm . Ni y Cr siguen una distribución diferente, con porcentajes de 29-42% para diámetros no superiores a los 0.4 μm , y 27-48% para tamaños mayores a 4.2 μm .

Otro estudio, de Witt et al. (2010), muestra las proporciones de los distintos metales considerando el tamaño de las partículas para la ciudad de Oxford. En este artículo los metales se presentan divididos en tres grupos, esto es, los que se encuentran en la atmósfera principalmente en forma de partículas gruesas (Fe, Sr, Mn y Cu, en su estudio), los que lo hacen en forma de partícula fina (V, Cd, Pb y Ni, aunque este último presenta una estructura más plana, la componente más fina no destaca especialmente), y los que presentan ambas fracciones, fina y gruesa, como Zn, Co, Mo y Cr. La Figura 3.3, extraída de Witt et al. (2010), refleja la distribución de tamaños obtenida.



Por último, Finlayson & Pitts (2000) contemplan los diámetros medios aerodinámicos de numerosos metales, algunos de los cuales figuran en la Tabla 3.3. En el siguiente apartado se verá cómo la distribución resultante sigue un orden similar a esta.

Tabla 3.3. Diámetro medio aerodinámico de algunos metales en la atmósfera (adaptada de Finlayson and Pitts, 2000), en μm .

Cu	Zn	Cr	As	Ni	Cd	Se	Pb
1.29	1.13	1.11	1.11	0.98	0.84	0.68	0.55

3.2.1 Estudio de la distribución de tamaños en España

Es posible combinar los resultados de los estudios anteriores realizados en otros lugares del mundo con uno propio, realizado de forma similar. Para ello, son necesarias medidas de concentración de los metales registradas en distintos tamaños: PM10, PM2.5 y PM1. Estos valores de concentración en España se obtienen en estaciones pertenecientes a redes de vigilancia, ya sea a nivel estatal o autonómico. A pesar del gran número de estaciones existentes en España consideradas (casi 70, detalladas en la Tabla 5.4), la mayoría sólo registran valores de concentración de metales en PM10, muy pocas en PM10 y PM2.5, y sólo dos incluyen también PM1: Barcelona y Montseny (Tabla 3.4). Para este estudio se han utilizado las medidas registradas en la estación de Barcelona, pues la de Montseny presenta una menor cobertura temporal.

Tabla 3.4. Relación de estaciones españolas con datos de metales en PM10 y PM2.5. En **rojo** aparecen marcadas las estaciones que tenían además datos de metales en PM1.

	LATITUD	LONGITUD	Periodo de medidas	FUENTE
BARCELONA	41.3873	2.1156	2005-2010	IDÆA-CSIC
MONTSENY	41.7794	2.3580	2009-2011	IDÆA-CSIC
PONFERRADA	42.5428	-6.5847	2007	IDÆA-CSIC
SANTANDER CENTRO	43.4678	-3.7903	2007	IDÆA-CSIC
AGUIRRE	40.4256	-3.6811	2007	IDÆA-CSIC
ALCALA DE GUADAIRA	37.3421	-5.8332	2009	CIQSO
CARRANQUE	36.7202	-4.4294	2009	CIQSO
GRANADA NORTE	37.1974	-3.6078	2009	CIQSO
LEPANTO	37.8942	-4.7682	2009	CIQSO
MEDITERRANEO	36.845	-2.4569	2009	CIQSO
PRINCIPES	37.3766	-6.0043	2009	CIQSO
RONDA DEL VALLE	37.7836	-3.7808	2009	CIQSO
SAN FERNANDO	36.4619	-6.2016	2009	CIQSO
TORREDONJIMENO	37.7636	-3.9461	2009	CIQSO
CAMPUS DEL CARMEN	37.2714	-6.9244	2003-2009	CIQSO
LOS BARRIOS	36.1754	-5.4809	2007-2009	CIQSO
LA LINEA	36.1595	-5.3484	2003-2009	CIQSO
BAILEN	38.0928	-3.7838	2004-2009	CIQSO
PLAZA DEL CASTILLO	36.9986	-1.8941	2009	CIQSO
ALGECIRAS	36.1381	-5.4522	2003-2004	CIQSO
INTA	37.1059	-6.7330	2006-2007	CIQSO

Los datos de la estación de Barcelona fueron facilitados por los Dres. Xavier Querol y Andrés Alastuey (grupo IDÆA-CSIC, Barcelona), y, como ya se ha comentado, incluyen medidas de concentración de metales en PM1, PM2.5 y PM10 para los años 2005-2010. En primer lugar, se calculó el promedio de la concentración de todos los días medidos durante el periodo completo (2005-2010). A continuación, se representó dicho promedio dividido entre el logaritmo del diámetro de la partícula considerado (Figura 3.4). Se trata de una representación similar a la mostrada por Allen et al. (2001), con la diferencia de que aquí tan sólo se dispone de datos para tres tamaños de partícula, no de un continuo. Esta figura resulta útil debido a las características de la distribución de tamaños de las partículas en la atmósfera. Lo habitual sería representar un histograma, con intervalos de masa en el eje de ordenadas, e intervalos de diámetro en el eje de abscisas. Esto conllevaría una gran acumulación cerca del origen, puesto que la diferencia entre la cantidad de partículas pequeñas y partículas grandes en la atmósfera es muy elevada. Además, como la separación entre los intervalos interesantes no es homogénea, resulta de gran utilidad representar los intervalos de diámetro de forma logarítmica. La distribución obtenida se apreciará con mayor claridad si además representamos el ratio entre ambos intervalos, frente al diámetro (Finnlayson-Pitts & Pitts, 2000). Debido a la escasez de datos, en nuestro caso no se han representado intervalos, sino los propios puntos.

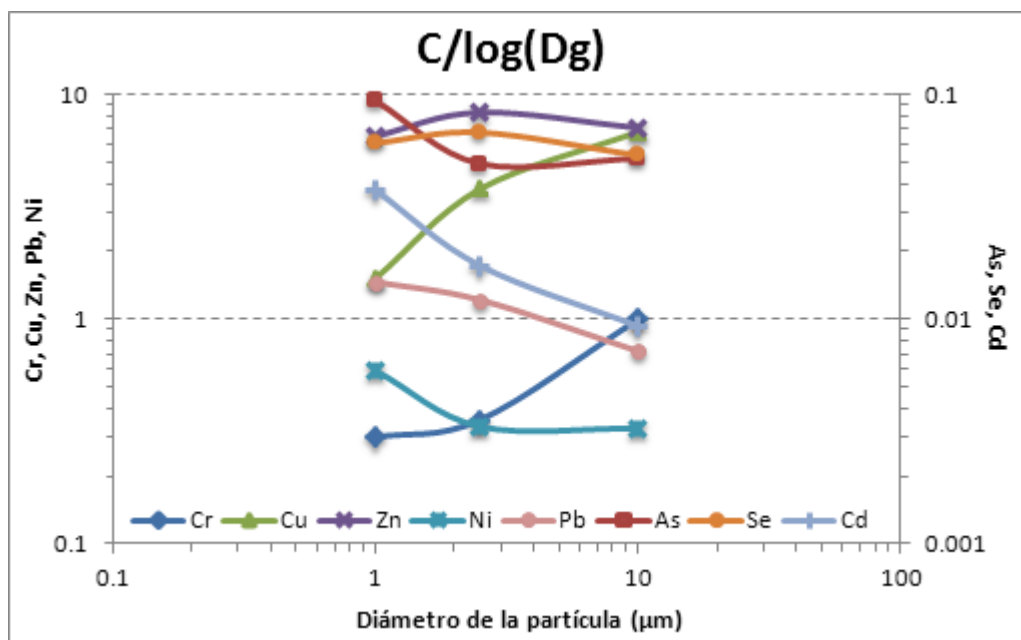


Figura 3.4. Distribución de tamaños de los metales (estación de Barcelona).

La Figura 3.4 muestra, a grandes rasgos, la concentración de cada metal teniendo en cuenta los tres tamaños (PM10 o partículas con diámetro de hasta 10 μm, PM2.5 o partículas con diámetro de hasta 2.5 μm, y PM1 o partículas con diámetro igual o inferior a 1 μm). El

objetivo es reproducir esta distribución de tamaños obtenida teniendo en cuenta los intervalos con los que trabaja el modelo (en este caso, 6). CHIMERE realiza el reparto de la masa de cada partícula entre el total de intervalos utilizando una función gaussiana (Ecuación 2.26) siguiendo una distribución normal (la cual depende de dos factores, el diámetro medio D_g y la desviación geométrica estándar σ_g), dando más peso a determinados intervalos dependiendo de si el metal en cuestión se presenta mayoritariamente en un tamaño de partícula u otro. Así, por ejemplo, el Cd aparece en la Figura 3.4 con un máximo en 1 μm , de modo que se fijarán sus valores de D_g y σ_g de tal forma que la campana gaussiana resultante dé más peso a los intervalos correspondientes a 1 μm .

Para la fracción gruesa, se asumió que todas las partículas estaban situadas en el intervalo 5 (con diámetro comprendido entre 2.5 y 10 μm), pues es el sector de la Tabla 3.2 que mejor las define. La fracción gruesa se ha definido igual para todos los metales, tal y como se muestra en la Figura 3.5.

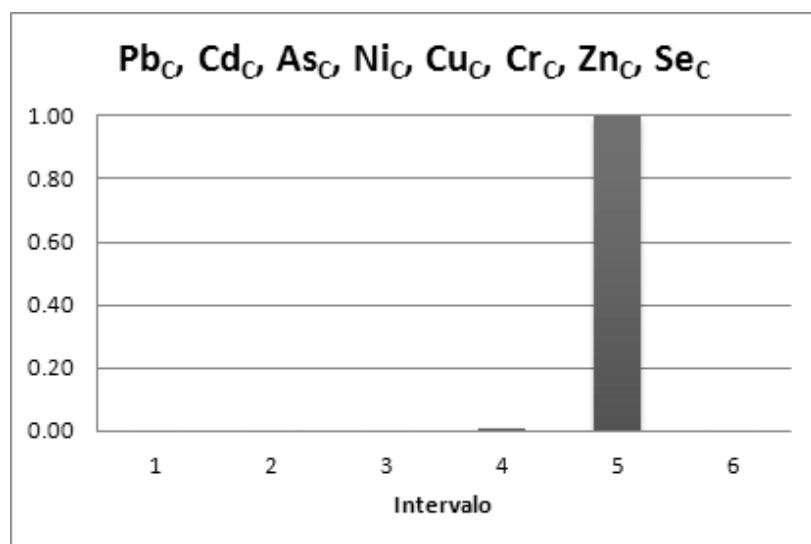


Figura 3.5. Nueva distribución de tamaños en los intervalos de CHIMERE de las partículas gruesas de Pb, Cd, As, Ni, Cu, Cr, Zn y Se.

Para la fracción fina se dan ciertas diferencias entre los metales. En la Tabla 3.2 se mostraron todos los intervalos de la distribución, y se pudo ver cómo las partículas con diámetro inferior a 2.5 μm quedaban situadas entre los intervalos 1 y 4. El estudio realizado previamente, así como los datos publicados comentados, va a servir para situar la fracción fina de cada metal en estos intervalos 1-4. Para simplificar esta labor, se han agrupado los metales según el comportamiento que presentaban en la Figura 3.4, es decir, según los tamaños predominantes en los que se presentan. Las agrupaciones se realizaron teniendo en cuenta las diferencias entre los tamaños más pequeños, PM_{2.5} y PM₁. A cada grupo se le asignarán unos

valores de D_g y σ particulares, que generarán una forma gaussiana distinta y aportará los pesos correspondientes a los intervalos de la distribución de tamaños.

- **GRUPO 1:** concentración de metal en PM2.5 > concentración de metal en PM1, como el Cu.
- **GRUPO 2:** concentración de metal en PM2.5 \approx concentración de metal en PM1, como el Cr, Se y Zn.
- **GRUPO 3:** concentración de metal en PM2.5 < concentración de metal en PM1, como el Pb, Cd, Ni y As.

Los anteriores grupos se realizaron para definir la situación de cada metal en el conjunto de intervalos de la fracción fina. Estos grupos obtenidos gracias a las medidas de la estación de Barcelona fueron comparados con las distribuciones de los trabajos anteriormente comentados. Así, por ejemplo, Allen et al. (2001) agrupa los metales según sus resultados en tres grupos diferenciados: Pb y Cd (con un gran máximo principal en 0.5 μm), Ni, Zn, As y Cr (con dos máximos en 0.5 y 4.0 μm), y Cu, cuyo máximo principal se encuentra en 4.0 μm . La Tabla 3.5 resume la comparativa entre el estudio propio y las distribuciones de tamaños extraídas de la bibliografía.

Tabla 3.5. Comparativa entre los distintos estudios de los grupos de metales según su tamaño			
	GRUPO 1	GRUPO 2	GRUPO 3
Este trabajo	Cu	Cr, Se, Zn	Pb, Cd, Ni, As
Allen et al. (2001)	Cu	Cr, Zn, As, Ni	Pb, Cd
Kuloglu & Tuncel (2005)		Cr, Ni	Cd, Pb, As, Zn, Se
Witt et al. (2010)	Cu	Cr, Zn	Cd, Pb, Ni
GRUPO 1: concentración de metal en PM2.5 > concentración de metal en PM1			
GRUPO 2: concentración de metal en PM2.5 \approx concentración de metal en PM1			
GRUPO 3: concentración de metal en PM2.5 < concentración de metal en PM1			

A la hora de la elección de los grupos de tamaños, se intentó tener en cuenta todos los estudios, incluido el propio. El grupo 1 tiene un claro protagonista, el Cu, pues todas las fuentes coinciden en el tamaño de estas partículas. Pb y Cd también se encuentran claramente situados en el grupo 3, con el diámetro más pequeño; para el Cr también existe unanimidad al encontrarse situado siempre dentro del grupo 2. El resto de metales difieren de una fuente a otra, de modo que se eligieron los grupos de acuerdo al criterio del mayor número de autores. Así, el As se situó dentro del grupo 3, y Zn, Cr y Se dentro del grupo 2. Los grupos finales están reflejados en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Grupos de metales según su tamaño elegidos para este trabajo		
GRUPO 1	GRUPO 2	GRUPO 3
Cu	Zn, Cr, Ni, Se	As, Cd, Pb

En resumen, para los tres grupos encontrados se realizó una distribución de tamaños diferente, dentro de la fracción fina. El diámetro de las partículas de Cu (grupo 1) es mayor, de modo que es el intervalo 4 el que se ha fijado con más peso, seguido del intervalo 3 (Figura 3.6a). Los metales del tercer grupo (Pb, Cd y As) presentan un mayor porcentaje de partículas con diámetros más pequeños (Figura 3.6c), por lo que los intervalos que cobran importancia en este grupo son, principalmente, el 2 ($3.9 \cdot 10^{-2} - 1.6 \cdot 10^{-1} \mu\text{m}$) y el 3 ($1.6 \cdot 10^{-1} - 6.3 \cdot 10^{-1} \mu\text{m}$). Por último, en la Figura 3.6b aparece la distribución elegida para los metales del segundo grupo (Ni, Zn, Cr y Se), en el cual la cantidad de partículas con diámetro más pequeño disminuye; el reparto se hace esta vez entre los intervalos 3 ($1.6 \cdot 10^{-1} - 6.3 \cdot 10^{-1} \mu\text{m}$), 4 ($6.3 \cdot 10^{-1} - 2.5 \mu\text{m}$), y en menor medida, el intervalo 2 ($3.9 \cdot 10^{-2} - 1.6 \cdot 10^{-1} \mu\text{m}$).

Hasta el momento sólo se había considerado un tamaño de partícula, con una distribución idéntica para todos los metales. Como ya se explicó en el capítulo anterior, CHIMERE efectúa la separación de los tamaños de las partículas realizando un reparto de la concentración total de la especie entre los distintos intervalos. Tras introducir en el modelo las dos nuevas especies, se estimaron nuevos valores del diámetro medio y de la desviación geométrica para obtener una distribución representativa de cada grupo de metales: el modelo utiliza una función gaussiana (Ecuación 2.26) para realizar dicho reparto o distribución de tamaños, siguiendo una distribución normal con un diámetro medio D_g y una desviación geométrica estándar σ_g . Estos valores se pueden personalizar modificando el fichero *MAKEPRI* (incluido en el Anexo A) del código del modelo. CHIMERE construye con ellos el fichero *PRIMARY* (también en el Anexo A), el cual contiene la distribución de concentración de cada metal en los distintos intervalos o sectores. Estos cálculos se encuentran incluidos en el fichero *chemprep-distrib.F90* (Anexo A) de CHIMERE. De esta forma, aplicando la Ecuación 2.26 con los valores de D_g y σ_g característicos de cada tipo de partícula y metal (Tabla 3.7), se obtuvieron los resultados de la distribución representados gráficamente en las Figuras 3.5 y 3.6.

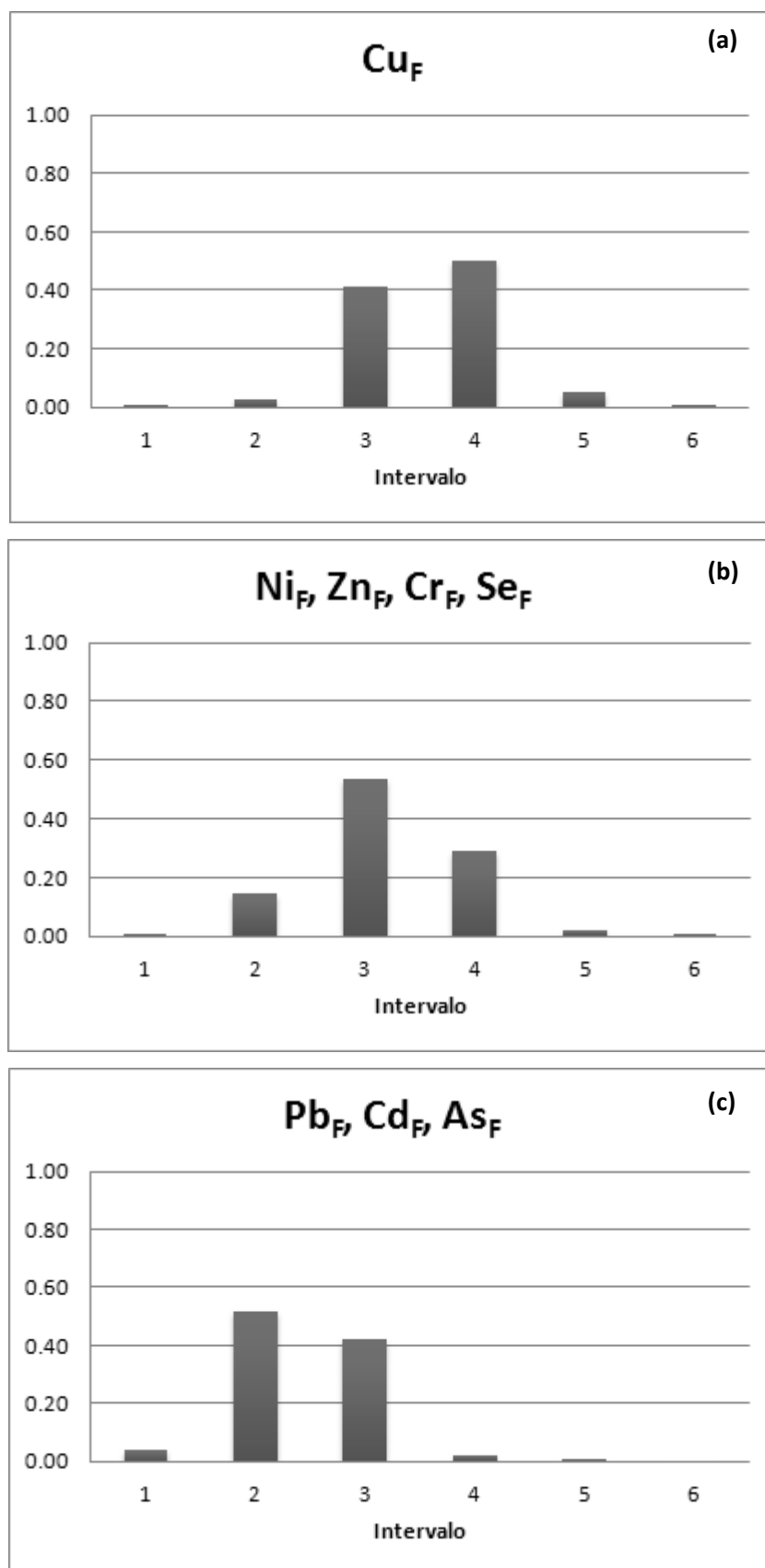


Figura 3.6. Nueva distribución de tamaños en los intervalos de CHIMERE de las partículas finas de Cu (a), las partículas finas de Ni, Zn, Cr y Se (b), y las partículas finas de Pb, Cd y As (c).

Tabla 3.7. Nuevos valores para el diámetro medio y desviación geométrica estándar de los metales.

	Metal	D_g (metros)	σ_g
Especies gruesas	Pb _C , Cd _C , As _C , Ni _C , Cu _C , Cr _C , Zn _C , Se _C	4.00·10 ⁻⁶	1.1
	Pb _F , Cd _F , As _F	0.14·10 ⁻⁶	2.1
Especies finas	Cr _F , Se _F , Zn _F , Ni _F	0.40·10 ⁻⁶	0.4
	Cu _F	0.70·10 ⁻⁶	2.2

3.3 Tratamiento de las emisiones antropogénicas considerando las fracciones fina y gruesa

Las emisiones antropogénicas que contienen los distintos inventarios sólo aportan información sobre el total emitido de cada metal, sin especificar la cantidad emitida según el tamaño de partícula. La introducción de las nuevas especies gruesa y fina en el modelo hizo necesaria la desagregación de las emisiones considerando los tamaños de las nuevas especies. La metodología desarrollada se ha basado en la aproximación de que las fracciones fina y gruesa tienen las mismas proporciones en las emisiones que en las medidas de concentración en aire de metales para estaciones con registro de componente antropogénica. Para ello se utilizaron los datos de medidas de concentración en aire de metales en PM10 y PM2.5, registradas en algunas estaciones de las redes IDÆA-CSIC y CIQSO (Tabla 3.4), entre el año 2001 y el año 2011, aunque con diferente disponibilidad de datos para cada estación. Se escogieron aquellos valores en los que la principal contribución era antropogénica; esta consideración puede resultar en una sobreestimación de la contribución gruesa, ya que aunque se han tomado aquellos valores con un contenido prioritario antropogénico, aún puede permanecer cierta parte debida a la contribución natural (y en general estas partículas de origen natural son de tamaño grueso). Primero se seleccionaron los días con observaciones en ambos tamaños de partículas (PM10 y PM2.5) para cada metal, y se representó gráficamente el porcentaje correspondiente a las partículas finas o PM2.5, y a la resta de ambas (PM10 menos PM2.5), es decir, las partículas gruesas. A continuación, se realizó una selección de días teniendo en cuenta el contenido antropogénico; para ello, se tomó como criterio el porcentaje de un compuesto de origen natural, como es el Al₂O₃, esto es, se descartaron los días en los que el valor del Al₂O₃ emitido en fracción gruesa era elevado (mayor del 60%), al tratarse de días con poca emisión antropogénica. El Al, entre otros elementos, es un indicador del contenido en material proveniente de la corteza terrestre, y la mayor parte de la emisión se produce en forma de partículas gruesas (Kuloglu & Tuncel, 2005). La baja concentración de partículas gruesas de Al₂O₃ indicaría, por tanto, que se trata de un día

en el que predominan las emisiones antropogénicas. En la Figura 3.7 aparece el contenido en Al_2O_3 medido en la estación de Barcelona para el año 2009, a modo de ejemplo; del total de los días, se descartaron en el estudio aquellos en los que la proporción de partículas gruesas de Al_2O_3 era superior al 60%. Las Figuras 3.8 – 3.15 muestran el porcentaje de fracción fina y fracción gruesa diario registrados también en la estación de Barcelona para cada metal, y para los días de todo el periodo que cumplían el requisito señalado. El resto de estaciones del estudio se presentan en el Anexo B, aunque cabe señalar que algunas estaciones de las enumeradas en la Tabla 3.4 quedaron descartadas al no disponer emisiones del compuesto Al_2O_3 en el inventario. A simple vista se aprecia que metales como el Pb o el Cd tienen una alta componente de PM2.5, mientras que al Cu, por ejemplo, le sucede lo contrario. Este análisis se utilizó para estimar el porcentaje de las fracciones fina y gruesa de cada metal: se calculó como una media de todos los días y todas las estaciones, teniendo en cuenta sólo los días con elevado contenido antropogénico (Tabla 3.8). Además, se comparó con los valores de concentración extraídos de los trabajos publicados (Allen et al., 2001; Kuloglu & Tuncel, 2005), anotados en la Tabla 3.9.

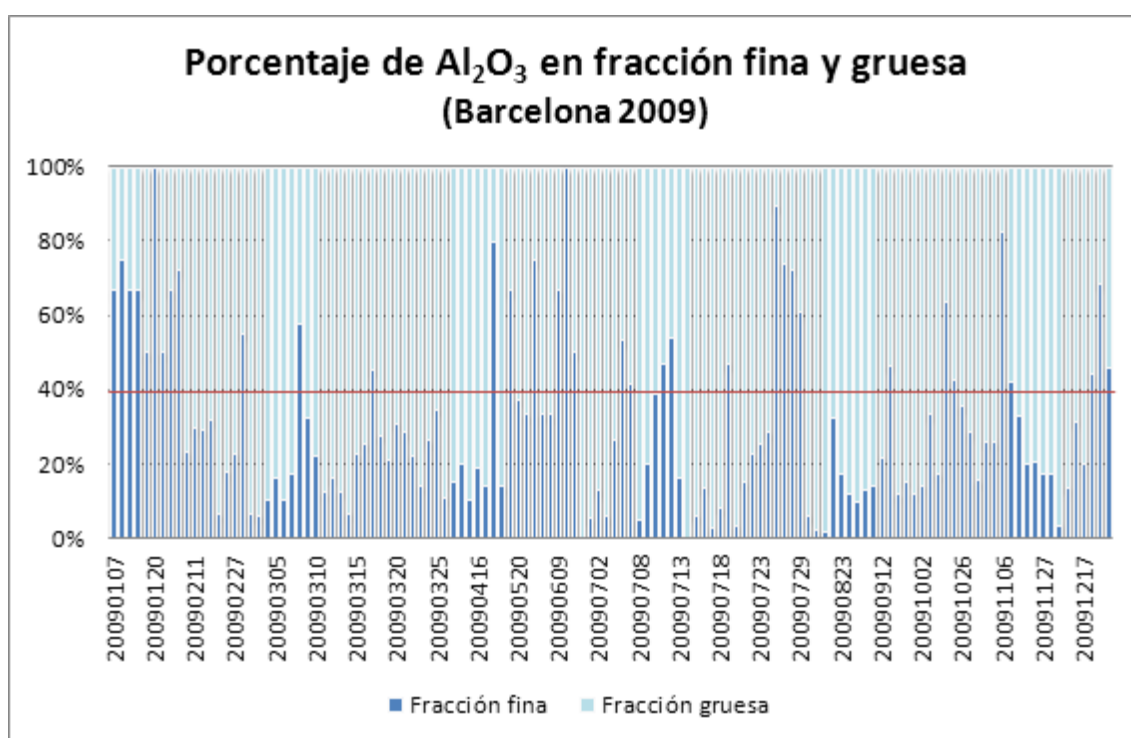


Figura 3.7. Porcentaje de Al_2O_3 en fracción fina (PM2.5) y fracción gruesa (PM10-PM2.5) en Barcelona para 2009. Se descartaron los días en los que el porcentaje de PM2.5 era inferior al 40%.

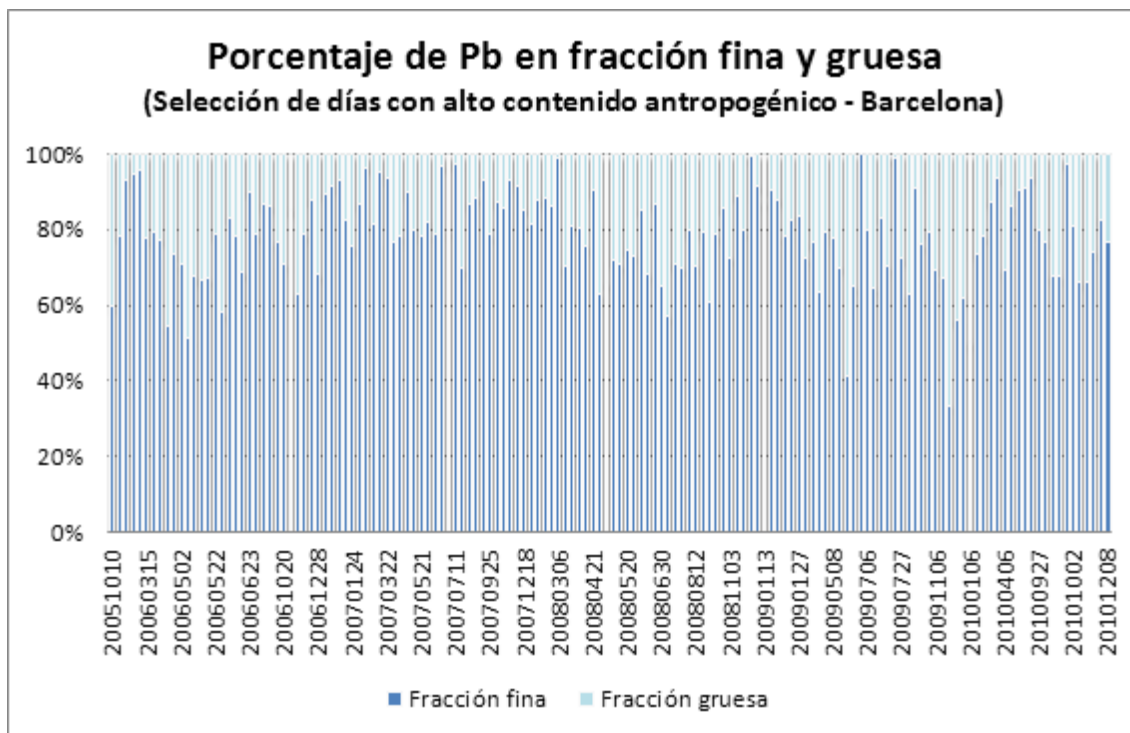


Figura 3.8. Porcentaje de Pb en fracción fina (PM2.5) y fracción gruesa (PM10-PM2.5) para el periodo completo en la estación de Barcelona. Sólo aparecen los días con alto contenido antropogénico.

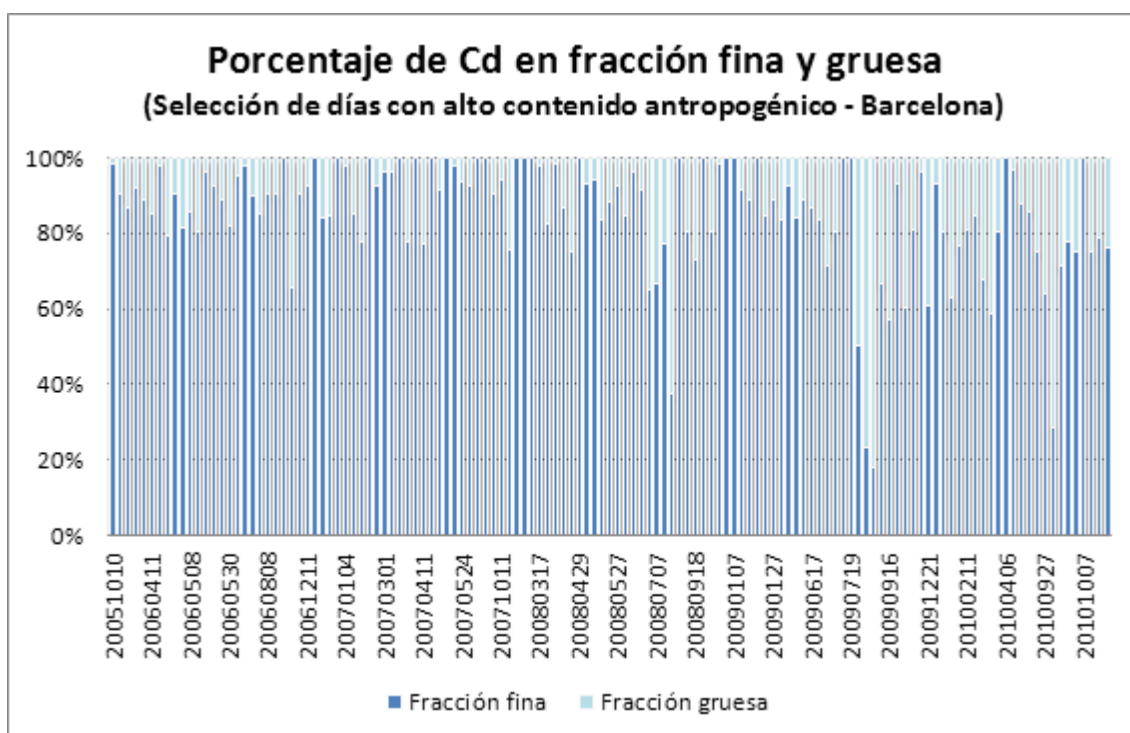


Figura 3.9. Porcentaje de Cd en fracción fina (PM2.5) y fracción gruesa (PM10-PM2.5) para el periodo completo en la estación de Barcelona. Sólo aparecen los días con alto contenido antropogénico.

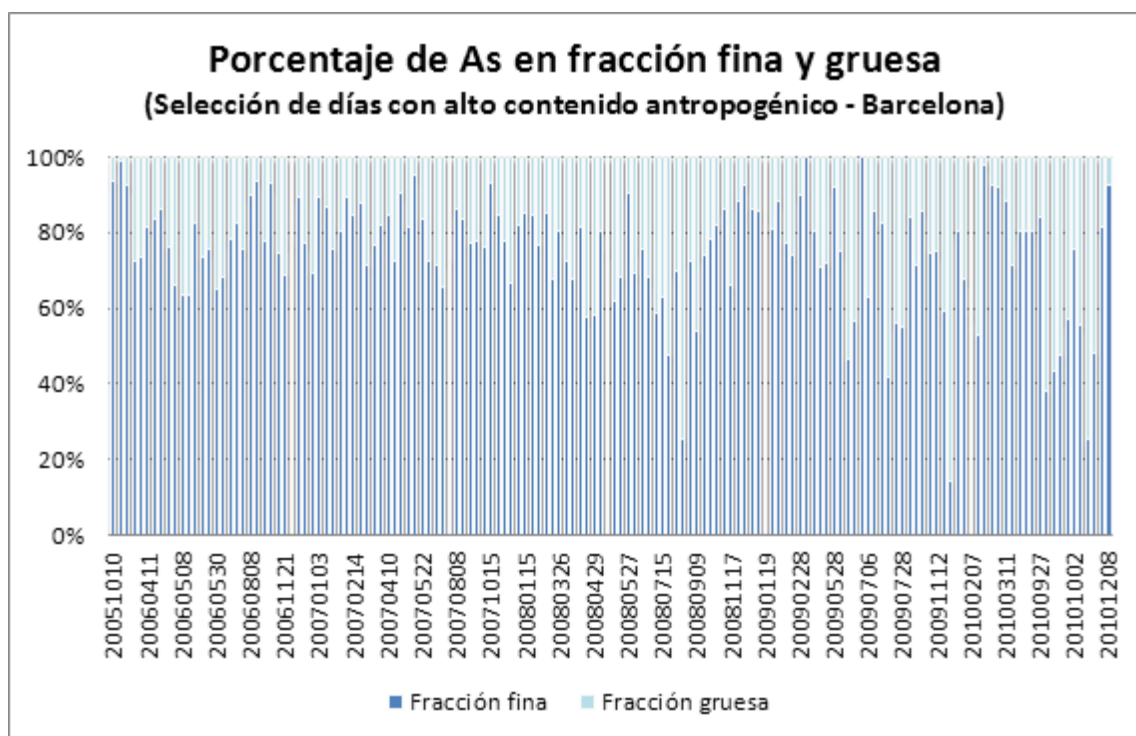


Figura 3.10. Porcentaje de As en fracción fina (PM2.5) y fracción gruesa (PM10-PM2.5) para el periodo completo en la estación de Barcelona. Sólo aparecen los días con alto contenido antropogénico.

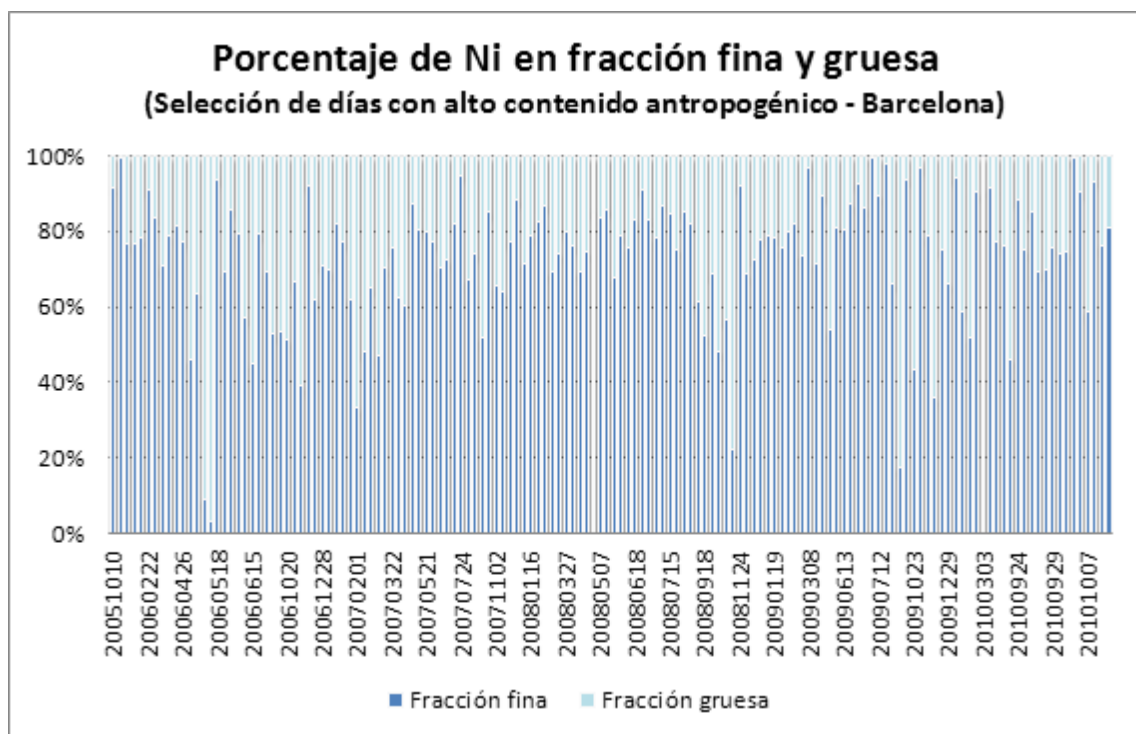


Figura 3.11. Porcentaje de Ni en fracción fina (PM2.5) y fracción gruesa (PM10-PM2.5) para el periodo completo en la estación de Barcelona. Sólo aparecen los días con alto contenido antropogénico.

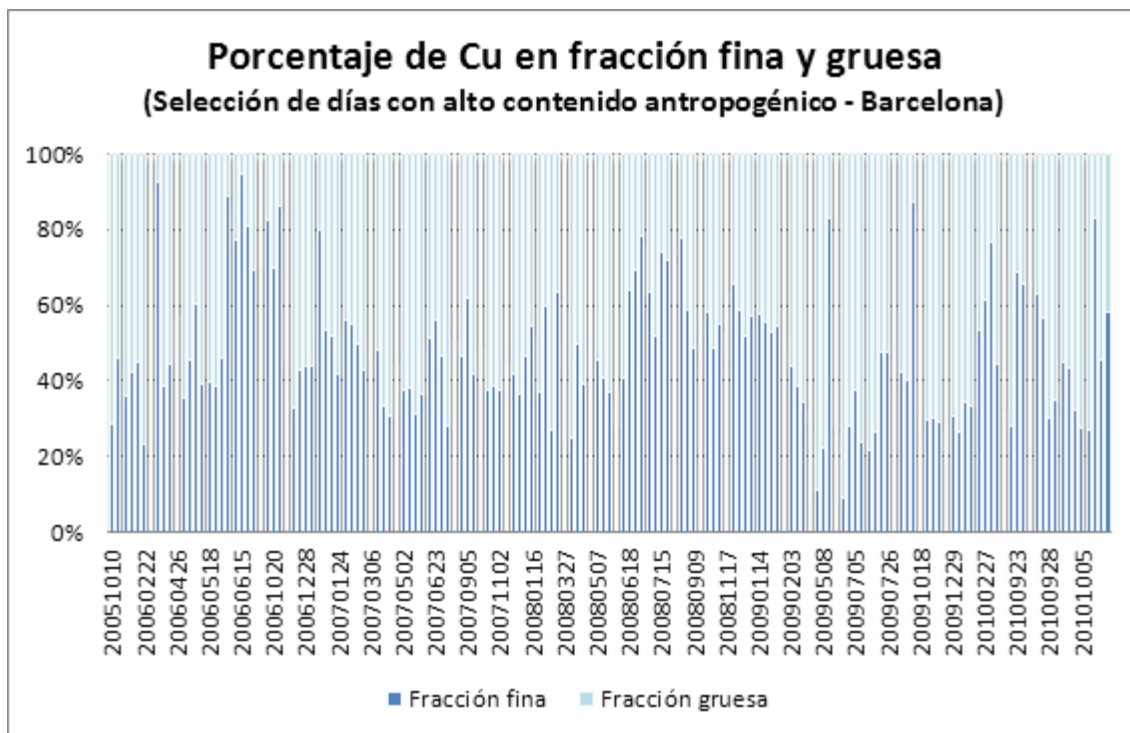


Figura 3.12. Porcentaje de Cu en fracción fina (PM_{2.5}) y fracción gruesa (PM₁₀-PM_{2.5}) para el periodo completo en la estación de Barcelona. Sólo aparecen los días con alto contenido antropogénico.

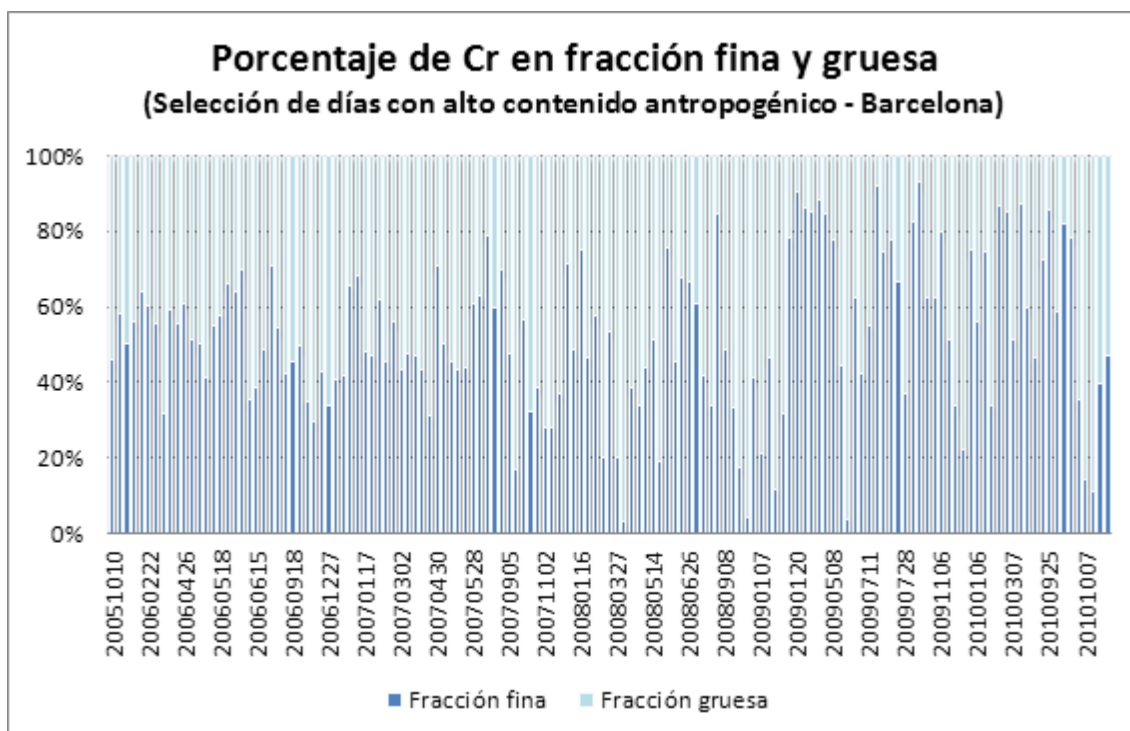


Figura 3.13. Porcentaje de Cr en fracción fina (PM_{2.5}) y fracción gruesa (PM₁₀-PM_{2.5}) para el periodo completo en la estación de Barcelona. Sólo aparecen los días con alto contenido antropogénico.

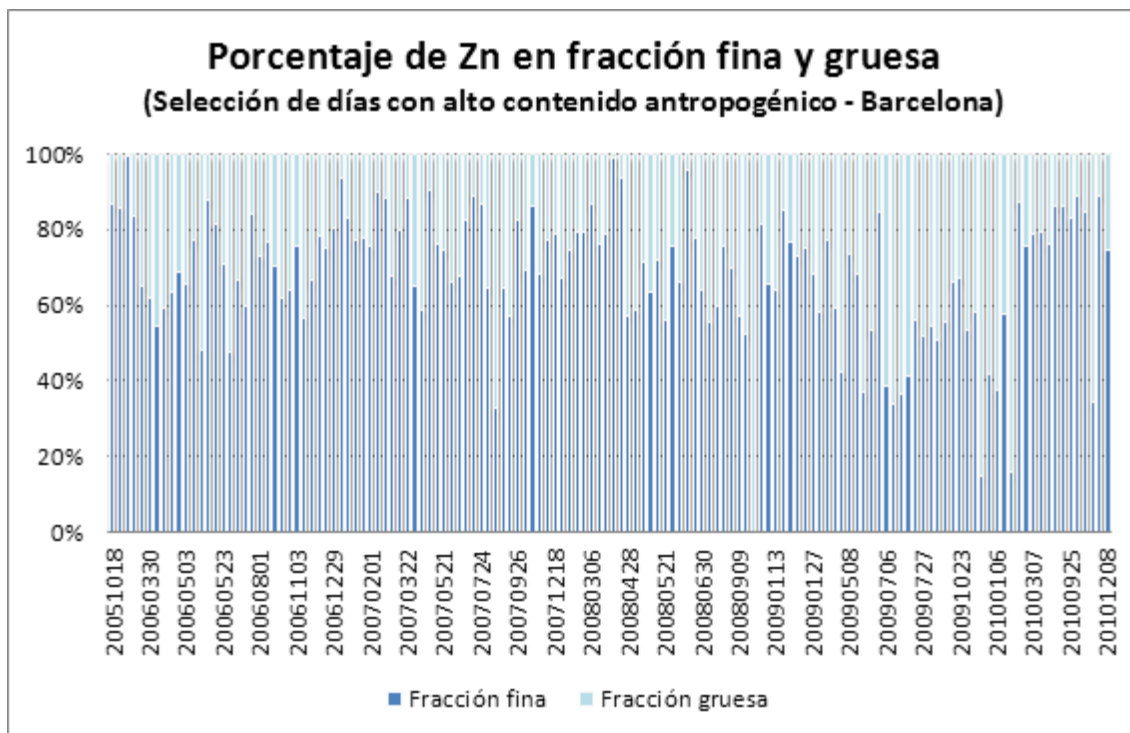


Figura 3.14. Porcentaje de Zn en fracción fina (PM_{2.5}) y fracción gruesa (PM₁₀-PM_{2.5}) para el periodo completo en la estación de Barcelona. Sólo aparecen los días con alto contenido antropogénico.

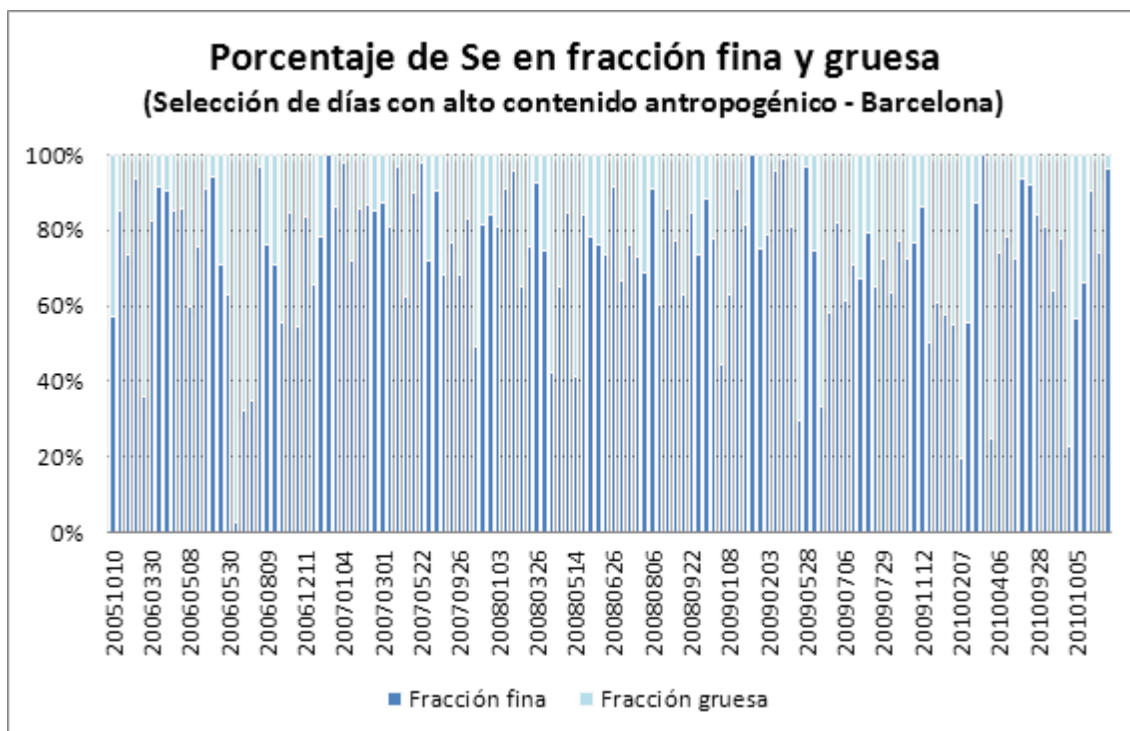


Figura 3.15. Porcentaje de Se en fracción fina (PM_{2.5}) y fracción gruesa (PM₁₀-PM_{2.5}) para el periodo completo en la estación de Barcelona. Sólo aparecen los días con alto contenido antropogénico.

Allen et al. (2001) incluyen múltiples medidas en periodos de 7 días, obtenidas en varios puntos de Inglaterra (Castlemorton Common, Brownfields y Auchencorth Moss); por otro lado, en Kuloglu & Tuncel (2005) se presenta un estudio en la costa mediterránea del suroeste de Turquía, cerca de Antalya, donde se analizó la concentración de los metales pesados (entre otros casi 40 elementos) entre agosto de 1993 y mayo de 1994. Una comparación entre los valores de estas publicaciones y los obtenidos en el marco de esta tesis indican que estos últimos son menores para la fracción fina de todos los metales. En el caso del Pb, por ejemplo, el porcentaje de partículas finas varía desde un 73% de este trabajo (Tabla 3.8), hasta un 89% según Kuloglu & Tuncel (2005) y 90 – 100% según Allen et al. (2001) (Tabla 3.9). A pesar de ello, y debido al interés de aplicar y evaluar la nueva versión del modelo en España, se han escogido los porcentajes obtenidos con los datos de las estaciones españolas. Esta selección podría considerarse como una primera aproximación; para estudios en otras regiones europeas u otras áreas del mundo sería necesaria una revisión del tamaño de las partículas y de la desagregación de las emisiones en el código del modelo.

Tabla 3.8. Porcentaje medio de cada tamaño para los metales considerando sólo los días con alto contenido antropogénico

	Fracción fina	Fracción gruesa
Pb	73%	27%
Cd	65%	35%
As	64%	36%
Ni	66%	34%
Cu	49%	51%
Cr	45%	55%
Zn	58%	42%
Se	50%	50%

Tabla 3.9. Porcentaje medio de cada tamaño para los metales según trabajos publicados

	Fracción fina	Fracción gruesa
Pb	90-100%*, 89%**	9%**
Cd	90-100%*, 80%**	11%**
As	83%**	12%**
Ni	70-80%*, 67%**	10-20%*, 21%**
Cu	40-70%*	20-40%*
Cr	66%**	22%**
Zn	70-85%*, 82%**	10-20%*, 10%**
Se	80%*, 86%**	10%*, **

* Allen et al., 2001

** Kuloglu&Tuncel, 2005

Este estudio de los tamaños ha servido para dividir en fracciones fina y gruesa las emisiones facilitadas por aquellos inventarios que proporcionen un valor total de metales pesados sin especificar tamaño. El preprocesador de emisiones del modelo CHIMERE incluye una distribución de las mismas según las actividades SNAP. Estos sectores de actividad o SNAP (Selected Nomenclature for Air Pollution, definidos en EMEP-CORINAIR Emission Inventory Guidebook) son utilizados habitualmente en los inventarios de emisiones, y vienen detallados en la Tabla 3.10.

Tabla 3.10. Sectores de actividad o SNAP	
S1	Combustión en producción de energía y transformación de productos
S2	Plantas de combustión no industrial
S3	Combustión en la industria manufacturera
S4	Procesos de producción
S5	Extracción y distribución de combustibles fósiles y energía geotérmica
S6	Uso de disolventes y otros productos
S7	Transporte por carretera
S8	Otras fuentes móviles y maquinaria
S9	Eliminación y tratamiento de residuos
S10	Agricultura
S11	Otras fuentes y sumideros (normalmente naturales, se consideran nulas)

La consideración de las nuevas partículas para los metales, gruesas y finas, implica también la desagregación por actividades SNAP para ambas. Para ello, se tomó la información del Inventario Nacional de Emisiones del Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente (MAGRAMA) para el territorio español, el cual incluye las emisiones del total de los distintos metales según las actividades SNAP (Tabla 3.10).

Para determinar el reparto de las emisiones de cada metal y definir la cantidad que irá a su parte fina y a su parte gruesa en las distintas SNAP, se utilizaron los porcentajes de la Tabla 3.8, obtenidos tras el estudio con medidas en las estaciones españolas. La naturaleza de algunas de las actividades SNAP supone un condicionante a los tamaños de las partículas que se emiten. Así, por ejemplo, las actividades S1, S2 y S3, asociadas a procesos de combustión, generalmente producen partículas más pequeñas (Natunen et al., 2010; Ruuskanen et al., 2001; ATSDR, 2007; Chen et al., 2013). Por este motivo, se adaptaron los valores presentados en la Tabla 3.8 tratando de respetar las características de cada tipo de emisión. Se tomaron porcentajes altos para la fracción fina de las actividades S1, S2 y S3, y se reajustaron el resto de porcentajes para las demás SNAP, manteniendo el valor total mostrado en la Tabla 3.8. Dicho de otro modo, y poniendo como ejemplo al Pb cuyo porcentaje en PM_{2.5} era de 73% (Tabla

3.8), se fijó que el 90% de las emisiones de los sectores S1, S2 y S3 se producían en forma de partícula fina, mientras que el resto de SNAP fueron multiplicadas por un determinado factor que mantuviera el 73% inicial. Así pues, estos factores multiplicativos han sido aplicados a las emisiones de las distintas actividades, facilitadas por el MAGRAMA.

3.4 Resumen

Se ha realizado un nuevo tratamiento para los metales en el modelo CHIMERE. En anteriores trabajos, éstos eran considerados sólo como partículas finas, de modo que se ha introducido la diferenciación entre la fracción fina (PM_{2.5}) y la fracción gruesa (PM₁₀ – PM_{2.5}). Para ello, se analizaron las observaciones en la estación de medida de calidad del aire de Barcelona, extrayendo de ellas los porcentajes de los distintos tamaños de cada metal. Con esta información, se construyó una nueva distribución de tamaños de cada metal, de tal manera que el peso estuviera distribuido en los intervalos de tamaño correspondientes. Metales como el Pb o el Cd, con diámetros menores, presentan una distribución más concentrada en los intervalos más bajos (de menor tamaño), mientras que el Cu tiene el mayor peso situado en intervalos mayores. Esto ha permitido tener en cuenta las diferencias de tamaños entre los distintos metales, ya que antes eran tratados todos como partículas finas sin diferenciación en el tamaño.

La consideración de los metales como dos especies de tamaños diferenciados conllevó que también hubiera que realizar una desagregación de las emisiones antropogénicas del inventario considerado. Para este fin, se utilizaron las medidas de las estaciones en las que se recogían diferencias por tamaños (PM₁₀ y PM_{2.5}). Del conjunto de días con observaciones, se escogieron sólo los que presentaban un alto contenido antropogénico, con ayuda del indicador natural Al₂O₃, y con ellos se calculó el porcentaje medio de las fracciones fina y gruesa de cada metal teniendo en cuenta la totalidad de las estaciones. Esta media se utilizó para realizar una desagregación de las emisiones por actividades SNAP, en concordancia a las características del preprocesador de CHIMERE que trabaja de acuerdo a dichas actividades SNAP.

Mejoras en el modelo CHIMERE II.

Introducción de emisiones naturales de metales

4.1 Introducción

Las emisiones son uno de los datos de entrada más importantes de todos los necesarios para ejecutar un modelo. Hasta el momento, las emisiones consideradas dentro de la implementación de metales pesados en el modelo CHIMERE eran únicamente de origen antropogénico. Sin embargo, las fuentes naturales también constituyen un aporte importante al total de las emisiones (Nriagu, 1989; Richardson et al., 2001), existiendo según el estudio realizado por Pacyna & Pacyna (2001) para la mitad de la década de los 90, una relación de emisiones antropogénicas/naturales de 0.93 en el caso del Zn, 0.42 en el caso del As, o incluso 0.33 en el del Cr; dichas fuentes son, especialmente, el polvo levantado del suelo por el viento, la sal marina y los volcanes. Algunos modelos contemplan este tipo de emisiones naturales en la modelización de metales. El modelo MSCE-HM del MSC-E (Meteorological Synthesizing Centre – East) de EMEP incluye parametrizaciones provisionales (según palabras de los propios los autores), que estiman un flujo a la atmósfera desde el suelo y el mar para Hg, Cd y Pb (Travnikov & Ilyin, 2005; Ilyin et al., 2010; Gusev et al., 2008,2009; Shatalov et al., 2013). En Shatalov et al. (2013), los autores explican su estimación de las emisiones naturales: el flujo de metales a la atmósfera es calculado como un producto del flujo total de polvo por la concentración de metal en las partículas de polvo, siendo dicha concentración calculada utilizando la cantidad de cada metal existente en el suelo (extraída de la web <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/>) y un factor de enriquecimiento que depende del uso de suelo. Por otro lado, el modelo FARM (Silibello et al., 2008) ha sido modificado recientemente incluyendo las emisiones naturales provenientes de la resuspensión de polvo y los aerosoles

marinos para As, Pb, Cd y Ni (Mircea et al., 2013), utilizando para ello la misma metodología que el modelo MSCE-HM. En este caso, los metales también son considerados como partículas finas e inertes. Según la revisión bibliográfica realizada, ya mostrada en el Capítulo 1, se resume en la Tabla 4.1 el tratamiento que realizan los distintos grupos de trabajo y modelos para los metales pesados, incluida la consideración de emisiones naturales. Cabe señalar que sólo los estudios presentados por el grupo MSC-E y Hutzell & Luecken (2008) incluyen métricas que determinan la fiabilidad de sus simulaciones.

Tabla 4.1. Resumen y características de los modelos que incluyen modelización de metales pesados.

Referencias	Modelo	Metales	Fracciones Fina/Guesa	Emisiones Naturales	Química
Bartnicki & Olendrzynski (1996)	HMET-50	As, Cd, Pb, Zn	No	No	No
Travnikov & Ilyin(2005) Ilyin et al. (2010,2011) Gusev et al. (2008,2009) Shatalov et al. (2013)	MSCE-HM	Pb, Cd, Hg	No	Sí	Sólo Hg
Hutzell & Luecken (2008)	CMAQ	Pb, Cd, Ni, Cr, Mn	No	No	No
Mircea et al. (2013)	FARM	Pb, Cd, As, Ni	No	Sí	No
Chen et al. (2013)	HYSPLIT	Cr, Co, Ni, La, Zn, Mo	Sí	No	No
F. Shorshani et al. (2014)	Polyphemus	Pb, Cd, Zn	Sí	No	No
González (2014)*	CHIMERE	Pb, Cd, As, Ni, Cu, Cr, Zn, Se	Sí	Sí	No
<i>*Características del modelo según la versión desarrollada en esta tesis</i>					

No existe un inventario de emisiones geolocalizadas de origen natural, de modo que han de ser estimadas por el propio modelo. En la línea de los trabajos publicados, se ha implementado en el modelo CHIMERE una parametrización para estimar el flujo de resuspensión de metales, considerando la concentración de cada metal en el suelo y la resuspensión de polvo que incluye el modelo. Este capítulo se centra en el desarrollo de esta nueva mejora añadida al modelo CHIMERE.

4.2 Importancia de las emisiones naturales

Numerosos procesos naturales generan la emisión de partículas a la atmósfera, siendo los más importantes la resuspensión de polvo, las erupciones volcánicas, la sal marina, los fuegos, el material extraterrestre y las emisiones biogénicas, procedentes de los organismos en descomposición. En particular, los aerosoles marinos se producen a causa de la ruptura de las burbujas que se desprenden de océanos y mares; Woodcock (1972) afirma que una sola

burbuja puede producir cientos de partículas de aerosol marino, algunas de ellas con diámetros de hasta varias micras. La resuspensión de polvo constituye otra de las fuentes más importantes de origen natural, sobre todo en regiones donde el terreno es árido, como en las grandes zonas desérticas del planeta o en las áreas de cultivo con suelos erosionables. La contemplación de todas estas fuentes no resulta sencilla, y además conlleva multitud de incertidumbres. Las fuentes naturales constituyen también un aporte importante al total de las emisiones de metales a la atmósfera. Algunos estudios demuestran que estas emisiones son tanto o más abundantes que las de origen antropogénico (Nriagu, 1989; Pacyna & Pacyna, 2001), de modo que una adecuada modelización de los metales exige la implementación de este tipo de emisiones.

La Tabla 4.2 muestra una comparación entre la media de emisiones naturales obtenida por Nriagu (1989) frente a un valor medio de emisiones antropogénicas obtenida por Pacyna & Pacyna (2001) para la década de los noventa. En ella se aprecia que para algunos metales, la contribución natural duplica a la humana, como es el caso del As y Se, o incluso la triplica, como sucede con el Cr. Richardson et al. (2001), en un estudio más reciente que el de Nriagu (1989), estimaron un valor medio global de emisiones naturales mucho más alto para seis metales (Pb, Cd, Ni, Cu, Zn y Hg, aunque este último no será tratado en esta tesis), tal y como se detalla en la Tabla 4.2. Las medidas más actuales de Richardson et al (2001) revelaron que los flujos de emisión de Nriagu (1989) estaban enormemente infravalorados, hasta tres órdenes de magnitud, lo que da aún más importancia a la necesidad de incluir las emisiones naturales en la modelización.

Tabla 4.2. Valor medio de las emisiones globales de origen natural y antropogénico de los metales (x 10 ⁶ kg año ⁻¹)			
	Emis. antropogénicas*	Emis. naturales[†]	Emis. naturales[♦]
Pb	119.3	12.0	1800.0
Cd	3.0	1.14	41.0
As	5.0	12.0	
Ni	95.3	30.0	1800.0
Cu	25.9	27.7	2000.0
Cr	14.7	44.0	
Zn	57.0	45.0	5900.0
Se	4.6	9.3	
*Pacyna & Pacyna, 2001			
†Nriagu, 1989			
♦Richardson et al., 2001			

El polvo y la sal marina son, si cabe, las fuentes de emisión naturales más significativas. Como se indicó anteriormente, los aerosoles marinos son liberados a la atmósfera por la evaporación o la rotura de las burbujas, mientras que el polvo, al que se encuentran adheridos los metales, se resuspende a causa del viento. En la Tabla 4.3 se incluyen las cantidades de las diferentes fuentes naturales de metales más importantes. Según los valores de Richardson et al. (2001), las emisiones de polvo son las más notables, a excepción del Zn, donde adquieren gran importancia las sales marinas. Asimismo, los flujos procedentes de volcanes y fuegos son varios órdenes de magnitud inferiores. Atendiendo a los resultados mostrados en la Tabla 4.3, se ha realizado una primera aproximación a la modelización de las emisiones naturales, considerando sólo la resuspensión de polvo como fuente natural. Un nuevo paso para una mejora de la modelización de metales sería incluir también la sal marina, pues constituye una parte significativa del total, en especial para el Zn. El resto de fuentes (volcanes, fuegos, o incluso meteoritos) son bastante más reducidas, muy puntuales y localizadas, y además impredecibles, aunque su incorporación en los modelos, al menos para simulaciones con carácter retrospectivo, sería un paso más para mejorar la modelización de metales.

Tabla 4.3. Valor medio global de las distintas fuentes de emisión de origen natural de los metales ($\times 10^6 \text{ kg año}^{-1}$)

	Polvo	Sal marina	Volcanes	Fuegos
Pb	3.9*, 1700.0†	1.4*, 13.0†	3.3*, 4.7†	1.9*, 83.0†
Cd	0.21*, 24.0†	0.06*, 2.0†	0.82*, 1.6†	0.11*, 13.0†
As	2.6*	1.7*	3.8*	0.19*
Ni	11.0*, 1800.0†	1.3*, 0.17†	14.0*, 3.2†	2.3*, 2.8†
Cu	8.0*, 2000.0†	3.6*, 13.0†	9.4*, 9.0†	3.8*
Cr	27.0*	0.07*	15.0*	0.09*
Zn	19.0*, 2700.0†	0.44*, 3100.0†	9.6*, 54.0†	7.6*, 68.0†
Se	0.18*	0.55*	0.95*	0.26*

*Nriagu, 1989

†Richardson et al., 2001

4.3 Implementación en el modelo CHIMERE del proceso de resuspensión de metales

A la luz de los resultados anteriormente expuestos, y viendo la importancia del polvo como fuente de emisión natural, se han realizado las modificaciones necesarias en el código del modelo de modo que este tipo de emisiones fuese considerado. Los metales pesados se encuentran unidos a las partículas del material terrestre, de modo que cuando se produce la

resuspensión del polvo a causa de la erosión y el viento, también pasarán a formar parte de la atmósfera. El polvo levantado será mayor si el terreno es árido, por lo que la emisión de este elemento cobrará más importancia en zonas desérticas y en suelos erosionables. La resuspensión del material de la corteza terrestre genera un flujo de partículas hacia la atmósfera, originadas a causa de la degradación mecánica o biológica de diferentes partes de las plantas (Simoneit & Mazurek, 1982), en la biosfera (Loosmore, 2003), o en la propia atmósfera. CHIMERE incluye un módulo de resuspensión de polvo, de forma que manipulando dicho módulo, se ha podido incluir este tipo de emisión natural de los metales pesados. Considerando que el suelo, además de otras sustancias, contiene cierto porcentaje de metales, se calculó el flujo de metal resuspendido, añadiendo un factor multiplicativo (contenido total en suelo del metal) al flujo total de polvo (Richardson et al., 2001).



Este flujo total se calcula en el modelo como suma del flujo de polvo generado por erosión y el producido por la resuspensión, de acuerdo a formulación expuesta en el Capítulo 2. Los valores de concentración de metal en el suelo fueron tomados de valores publicados en estudios previos, recogidos en la Tabla 4.4. En dicha tabla se indica la concentración en el suelo de los metales pesados en diferentes regiones según los diversos autores. Algunos de ellos, como Rauch & Pacyna (2009) o Callender (2005), aportan valores globales; otros, como Richardson et al. (2001), recogen datos obtenidos a partir de estudios realizados para los distintos metales en diferentes regiones (España, Francia o Inglaterra, entre muchas; Frink, 1996), así como medias europeas y globales realizadas con el conjunto de datos. Otros estudios, como el de Navas & Machín (2002) y Roca-Pérez et al. (2010), presentan valores de concentración de metal en suelo para suelos españoles y mediterráneos, respectivamente. Por último, la base de datos de FOREGS (Forum of European Geological Surveys, cortesía de la Asociación de Institutos Geológicos de la Unión Europea) incluye multitud de datos medidos en suelos europeos, interpolados en una malla de 6 km x 6 km. Las diferencias entre la distinta bibliografía son notables, y muy variables dependiendo de la región estudiada. Así, la media de concentración de Cr en el suelo varía desde 130 mg kg⁻¹ (Rauch & Pacyna, 2009) a nivel global, hasta 21.0 mg kg⁻¹ (Navas & Machín, 2002) para suelos españoles. Las medias de concentración

de FOREGS recogen valores ligeramente inferiores a los calculados por Richardson et al. (2001), a excepción del Cr; por ejemplo, el Pb varía de 38.0 mg kg⁻¹ según Richardson et al. (2001) a 22.6 mg kg⁻¹ de acuerdo a la base de datos de FOREGS, Cd de 0.75 mg kg⁻¹ a 0.145 mg kg⁻¹, o Zn de 65.0 mg kg⁻¹ a 52.0 mg kg⁻¹. Para este trabajo, se ha elegido la media europea calculada por Richardson et al. (2001) como valor fijo de concentración de los metales en el suelo, a excepción de As, Cr y Se, que no figuraban en el estudio, para los que se han seleccionado los presentados en Navas & Machín (2002) y Roca-Pérez et al. (2010) (Tabla 4.5). Resultaba interesante considerar unos valores no demasiado bajos, pues esto iba a permitir apreciar mejor la sensibilidad del modelo ante este desarrollo implantado. La elección de un valor u otro es preliminar, ya que el principal cometido de este trabajo es introducir la posibilidad de añadir una componente natural al modelo. Puesto que los valores publicados por Richardson et al. (2001) para Europa eran mayores que los incluidos en la base de datos de FOREGS, fueron seleccionados los primeros. Sería conveniente para un futuro incluir en el modelo bases de datos actuales y con la mayor resolución espacial posible. Mejoras futuras permitirán al usuario elegir o modificar los valores deseados de concentración de suelo, o incluso geolocalizarlos.

Tabla 4.4. Concentración en suelos en distintas regiones de los metales pesados (mg kg ⁻¹)			
	España	Europa	Global
Pb	35.0 [*] , 8.3 [○]	38.0 ⁺ , 22.6 [‡]	21.0 ⁺ , 27.0 [▣] , 30.0 [*]
Cd	1.7 [*] , 0.75 [○]	0.75 ⁺ , 0.145 [‡]	0.47 ⁺ , 0.06 [*]
As	11.8 [○]	7.03 [‡]	0.1-40.0 [▷]
Ni	28.0 [*] , 19.3 [○]	29.0 ⁺ , 18.0 [‡]	48.0 ⁺ , 25.0 [▣] , 22.0 [*]
Cu	14.0 [*] , 10.3 [○]	24.7 ⁺ , 13.0 [‡]	34.7 ⁺ , 39.0 [▣] , 22.0 [*]
Cr	21.0 [○]	60.0 [‡]	130.0 [▣] , 68.0 [*]
Zn	59.0 ⁺ , 55.6 [○]	65.0 ⁺ , 52.0 [‡]	65.0 ⁺ , 48.0 [▣] , 66.0 [*]
Se	0.48 [♦]	0.108-1.570 [◇]	

*Frink, 1996

†Kiekens, 1995

♦Roca-Pérez et al., 2010

○Navas & Machín, 2002

†Richardson et al., 2001

‡Forum of European Geological Surveys (FOREGS) [www.gtk.fi/publ/foregsatlas/]

◇Biernacka & Maluszynski, 2006

▣Rauch & Pacyna, 2009

*Callender, 2005

▷Ortiz Escobar et al., 2006

Los valores en rojo son los seleccionados para este trabajo.

Para incluirlos en el modelo CHIMERE, se ha respetado la parametrización original de polvo. Como ya se comentó en el Capítulo 2, el flujo de polvo producido por la erosión adquiere importancia en zonas desérticas; para Europa, el flujo por resuspensión es la fuente de polvo natural prioritaria (Menut et al., 2013). Por este motivo, y dado que el dominio de aplicación de esta versión del modelo cubre una amplia región de Europa, se asumió que el 2/3 del total de la resuspensión de metales se hace en forma de partículas finas (con diámetro inferior a 2.5 μm), mientras que 1/3 lo hace como partícula gruesa (2.5-10 μm), los mismos porcentajes que CHIMERE aplica para la resuspensión de polvo (Vautard et al., 2005). Los cambios realizados en el código se presentan en el Anexo A, y se encuentran principalmente en los ficheros *diagbio.F90* y *diagbio_science.F90*. En el primero se realizaron las modificaciones pertinentes para que CHIMERE utilizara las emisiones de polvo como base para la resuspensión de los distintos metales; el segundo incluye los factores de suelo característicos de cada uno de ellos, así como el reparto realizado entre las fracciones fina y gruesa.

Tabla 4.5. Concentración en suelos elegida para los metales pesados

	Concentración (mg metal/kg suelo)	Masa molar (g mol ⁻¹)	Concentración (mol metal/mol polvo)
Pb	38.0	207.200	18.34·10 ⁻⁶
Cd	0.75	112.411	0.67·10 ⁻⁶
As	11.8	74.922	15.75·10 ⁻⁶
Ni	29.0	58.710	49.40·10 ⁻⁶
Cu	24.7	63.536	38.88·10 ⁻⁶
Cr	21.0	51.996	40.39·10 ⁻⁶
Zn	65.0	65.409	97.85·10 ⁻⁶
Se	0.48	78.960	0.61·10 ⁻⁶

4.4 Emisiones naturales para España en 2009

Como se explicó anteriormente, el polvo del suelo contiene cantidades variables de estos elementos, por lo que también serán resuspendidos por el efecto del viento. Como ejemplo de los valores de la resuspensión de cada metal, se presentan mapas para las dos fracciones de cada uno de los contaminantes para el año 2009. Estas emisiones fueron utilizadas para el trabajo que se expondrá en el Capítulo 5. Las Figuras 4.1 – 4.8 muestran las emisiones naturales calculadas a partir de la resuspensión del material del suelo, para el año 2009. Lógicamente, los metales con emisiones naturales más notables son aquellos cuya concentración molar en el suelo era mayor (Zn, con 97.85·10⁻⁶ mol mol⁻¹, Ni, con 49.40·10⁻⁶ mol

mol^{-1} , Cu, con $38.88 \cdot 10^{-6} \text{ mol mol}^{-1}$, y Cr, con $40.39 \cdot 10^{-6} \text{ mol mol}^{-1}$). En las Figuras 4.1 – 4.8 puede apreciarse a simple vista que todos los metales tienen la fracción fina mayor que la gruesa, en lo que a estas emisiones naturales se refiere, pues se ha respetado la formulación original de la resuspensión de partículas suponiendo que 2/3 del total de las partículas resuspendidas fueran partículas finas y 1/3 partículas gruesas.

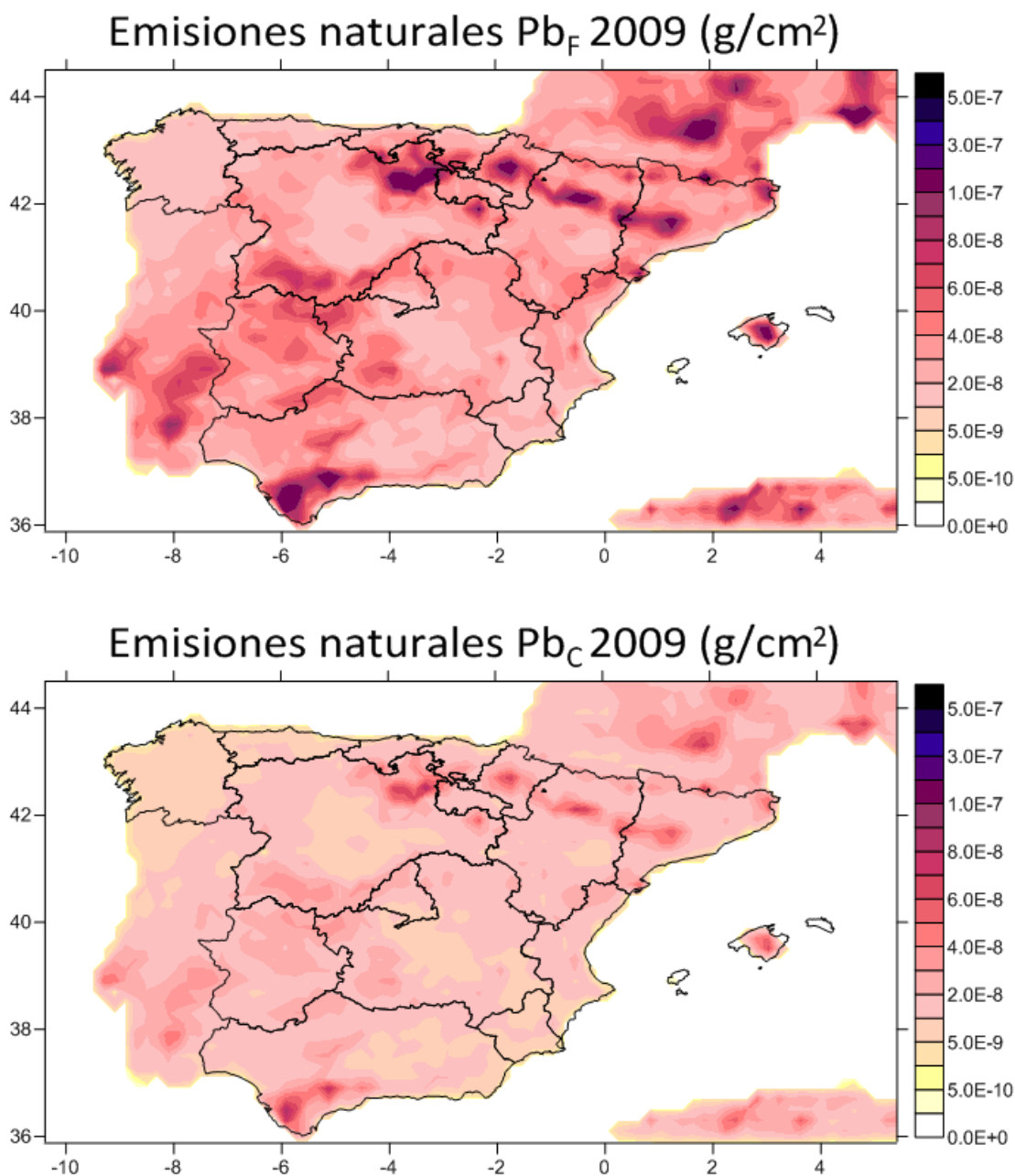


Figura 4.1. Emisiones naturales de Pb (fracción fina en la parte superior y fracción gruesa en la parte inferior) en g cm^{-2} calculadas a partir de la resuspensión de polvo para el año 2009.

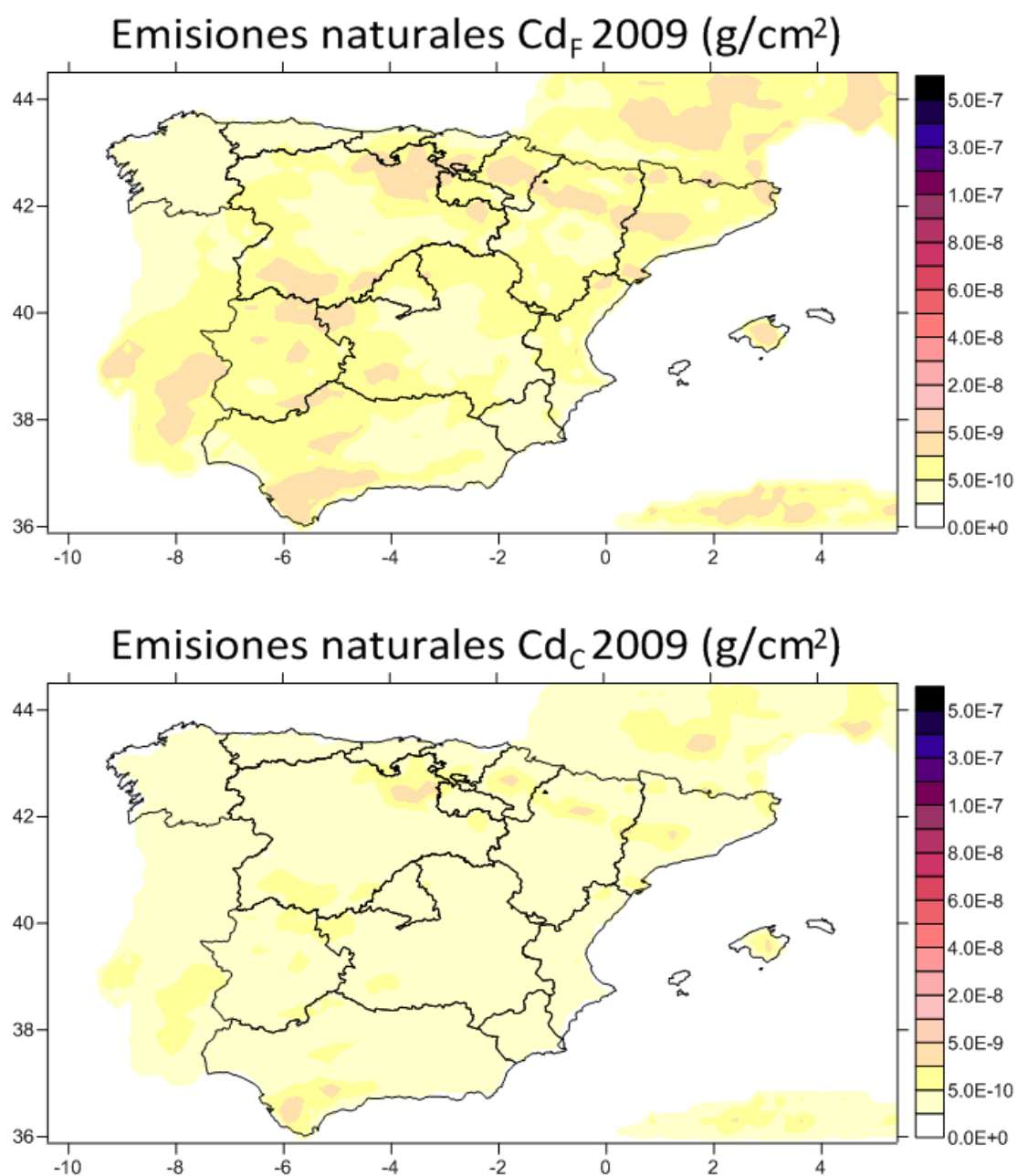


Figura 4.2. Emisiones naturales de Cd (fracción fina en la parte superior y fracción gruesa en la parte inferior) en g cm^{-2} calculadas a partir de la resuspensión de polvo para el año 2009.

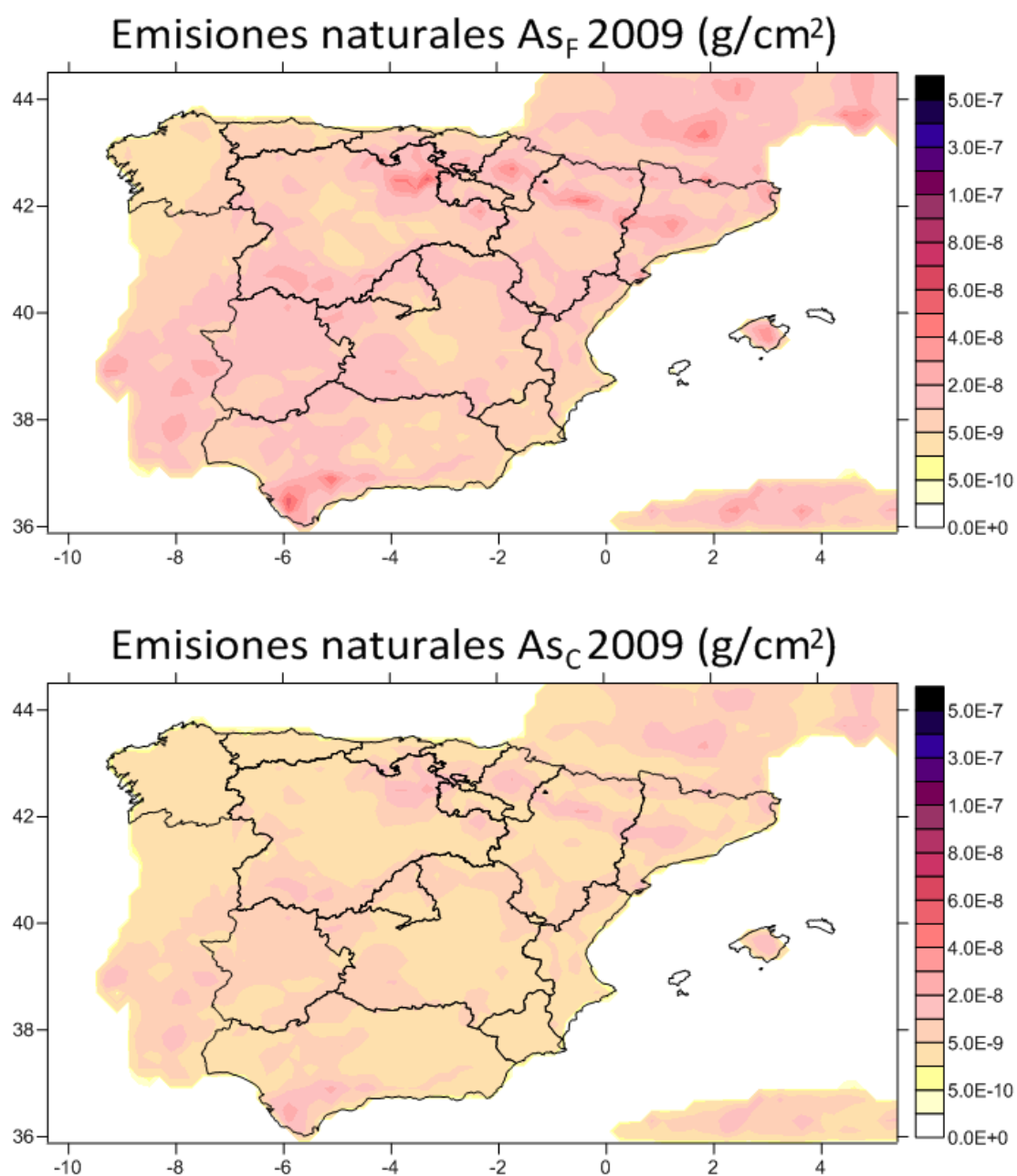


Figura 4.3. Emisiones naturales de As (fracción fina en la parte superior y fracción gruesa en la parte inferior) en $g\ cm^{-2}$ calculadas a partir de la resuspensión de polvo para el año 2009.

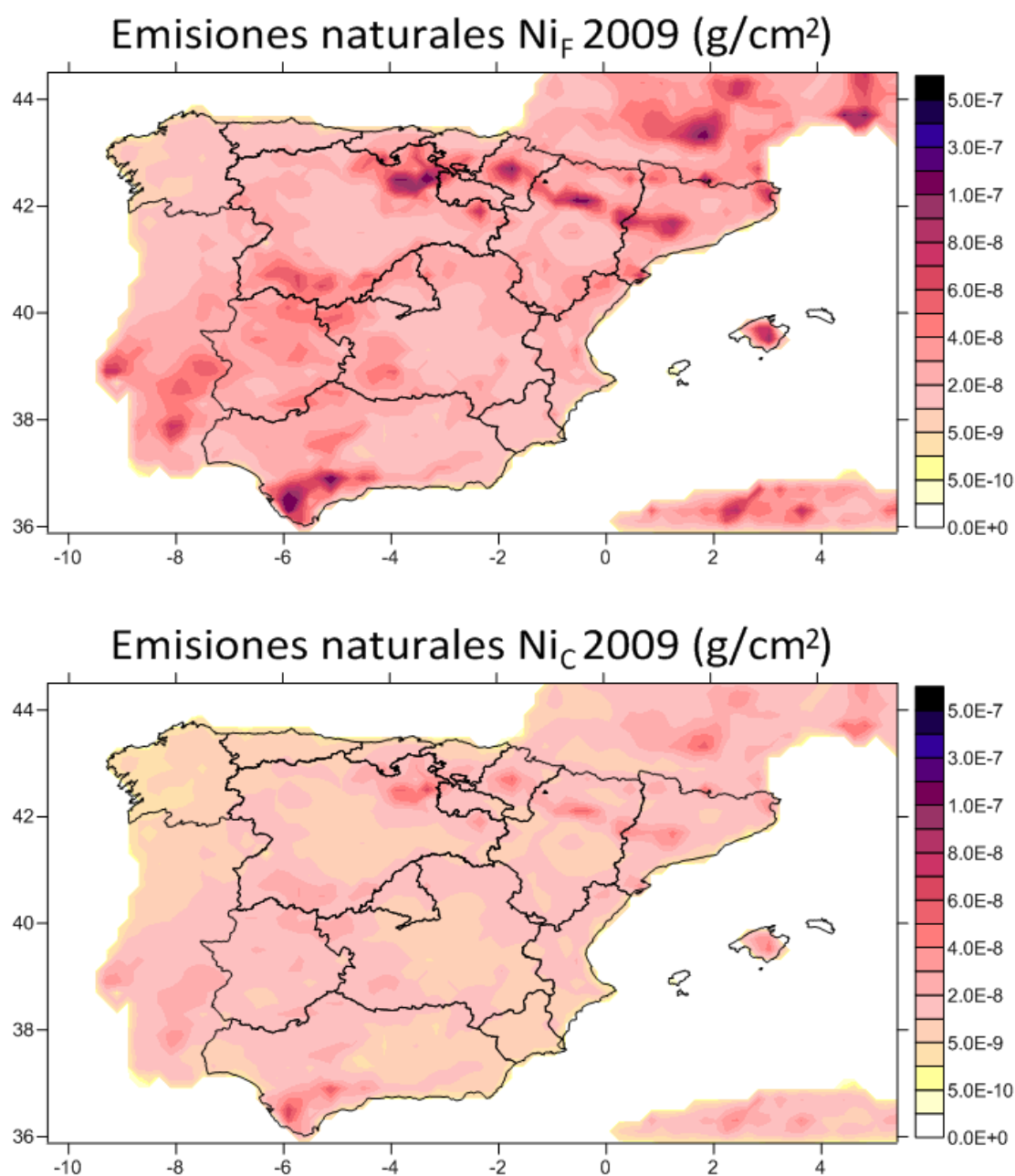


Figura 4.4. Emisiones naturales de Ni (fracción fina en la parte superior y fracción gruesa en la parte inferior) en g cm^{-2} calculadas a partir de la resuspensión de polvo para el año 2009.

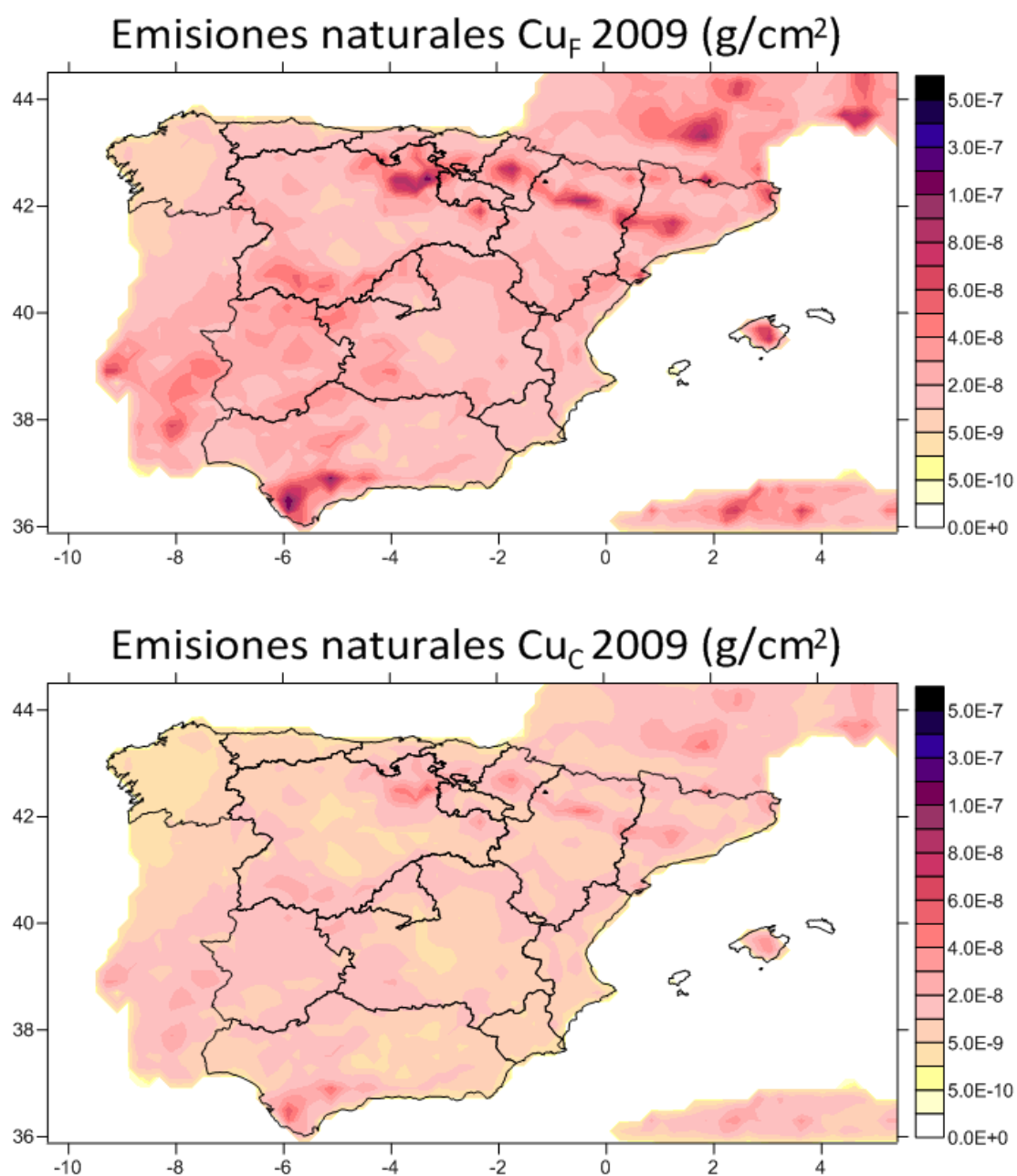


Figura 4.5. Emisiones naturales de Cu (fracción fina en la parte superior y fracción gruesa en la parte inferior) en g cm⁻² calculadas a partir de la resuspensión de polvo para el año 2009.

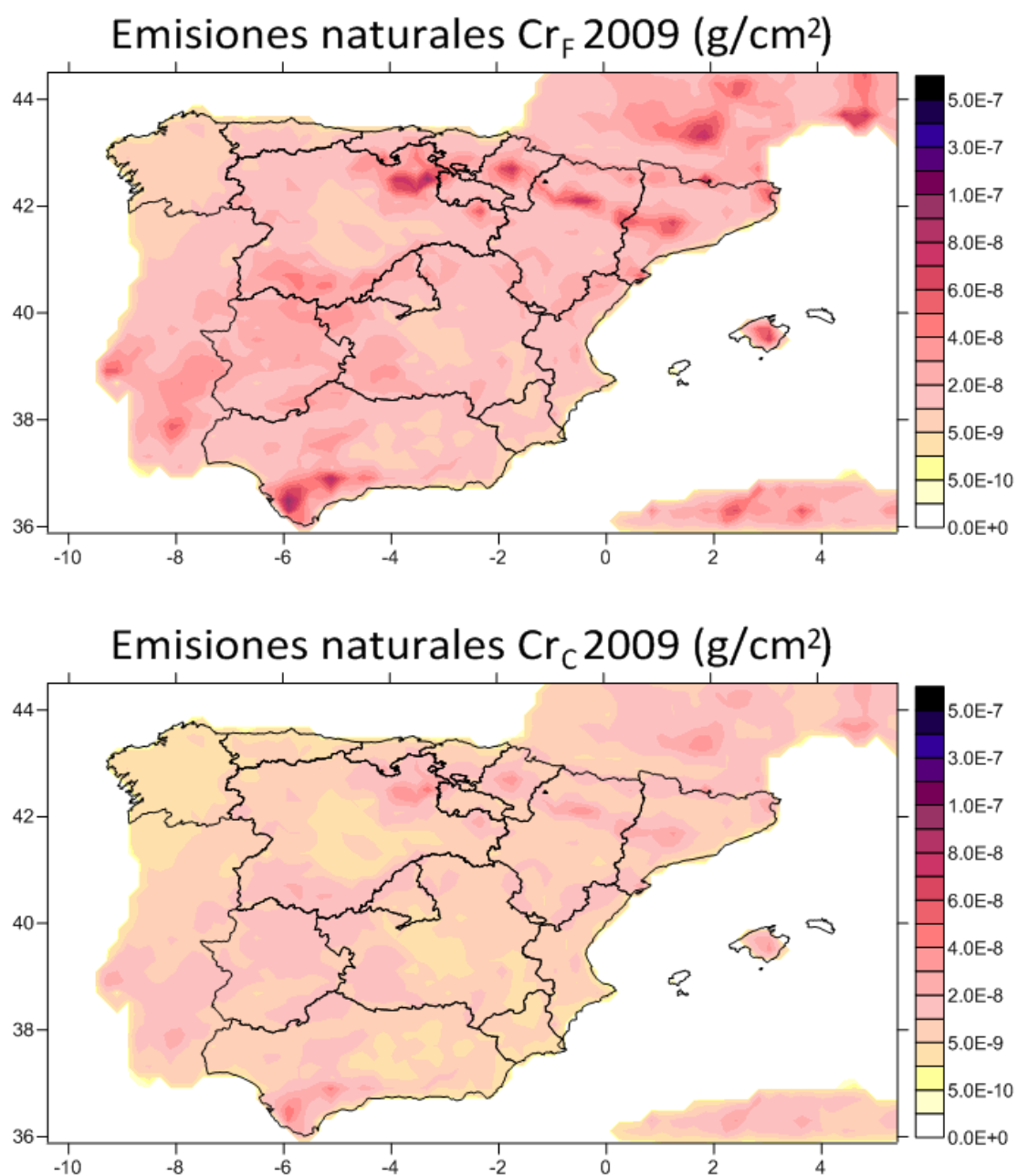


Figura 4.6. Emisiones naturales de Cr (fracción fina en la parte superior y fracción gruesa en la parte inferior) en $g\ cm^{-2}$ calculadas a partir de la resuspensión de polvo para el año 2009.

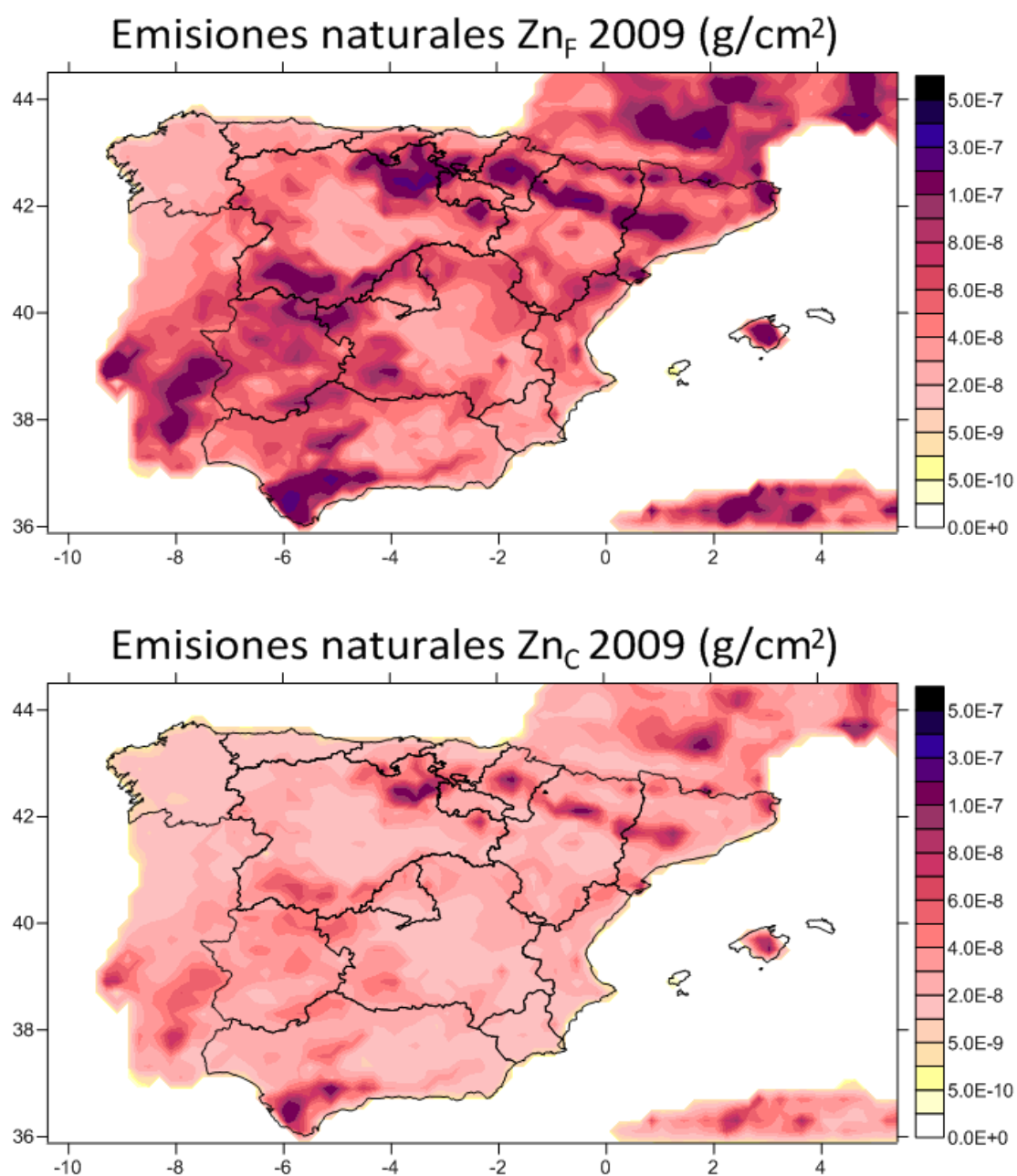


Figura 4.7. Emisiones naturales de Zn (fracción fina en la parte superior y fracción gruesa en la parte inferior) en g cm⁻² calculadas a partir de la resuspensión de polvo para el año 2009.

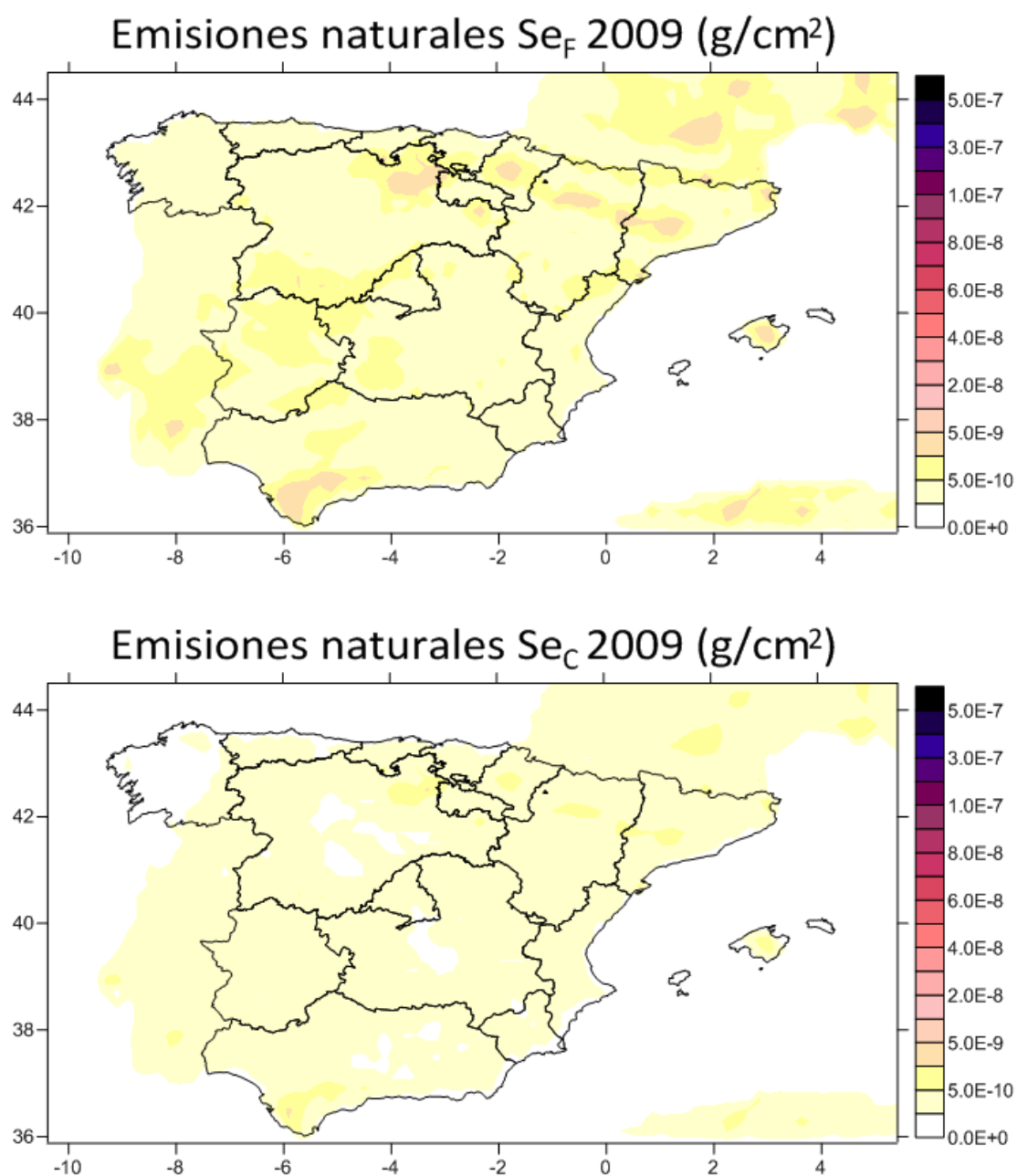


Figura 4.8. Emisiones naturales de Se (fracción fina en la parte superior y fracción gruesa en la parte inferior) en g cm⁻² calculadas a partir de la resuspensión de polvo para el año 2009.

4.5 Resumen

Los trabajos publicados muestran la gran importancia del polvo como fuente de emisión natural de metales pesados (Nriagu, 1989; Pacyna & Pacyna, 2001), de forma que se vuelve necesario incluir también las fuentes de emisión naturales en la modelización, y no solo las antropogénicas. Por este motivo, se han introducido algunos desarrollos en el código de CHIMERE para que estas emisiones sean consideradas. Esta implementación en el modelo se basa en la concentración de los metales dentro del material terrestre, los cuales se encuentran unidos a las partículas del suelo. El viento será el responsable de la posterior resuspensión de este material (polvo y metales) hacia la atmósfera.

Algunos modelos, como el MSCE-HM (Shatalov et al., 2013) o el FARM (Mircea et al., 2013), estiman la emisión natural de partículas a la atmósfera de algunos metales a partir de la resuspensión de polvo, mediante una parametrización que incluye la concentración de metales en el suelo. En el marco de esta tesis, se ha calculado la resuspensión de los metales mediante un factor multiplicativo que representa el contenido total en suelo del metal, aplicado al flujo de resuspensión de polvo. Se asumió que el 2/3 del total de la resuspensión se hace en forma de partículas finas, mientras que 1/3 lo hace como partícula gruesa, de acuerdo a Vautard et al. (2005).

El valor de concentración de cada metal en el suelo se ha tomado como un valor constante según los diferentes estudios publicados. Futuros avances en este campo debieran permitir incluir una variabilidad espacial en la concentración en suelo de los diferentes contaminantes, lo que daría mayor precisión a la resuspensión y, por tanto, a las emisiones naturales consideradas en la modelización.

Evaluación de la nueva versión para metales pesados del modelo CHIMERE

5.1 Introducción

A lo largo de esta tesis se han descrito y explicado los nuevos desarrollos incorporados al modelo CHIMERE, relativos a la diferenciación de tamaños en el tratamiento de los metales (es decir, en forma de dos fracciones, la fina y la gruesa), y la consideración de la resuspensión del polvo como emisiones naturales de estos metales. Con el objeto de evaluar dichos desarrollos, se realizaron varias simulaciones, con tres configuraciones distintas del modelo: una configuración base **[B]**, con los metales de tamaño único y sólo con emisiones antropogénicas, una segunda configuración **[F+C]** en la que se trata a los metales pesados como dos especies, fina y gruesa, considerando también sólo emisiones antropogénicas, y una tercera y última, **[F_N+C_N]**, que además de la contemplación de los dos tamaños, incluye el polvo como fuente de emisión natural. El estudio se realizó en una primera aproximación, a escala nacional, y en segundo lugar para dos dominios a mayor resolución en las zonas de Huelva y Barcelona, debido a (1) los altos niveles que se registran para algunos metales en esas zonas y (2) la disponibilidad de datos observados en lo que se refiere al contenido en metal en PM10 y PM2.5.

En este capítulo se detalla tanto la metodología utilizada en la modelización como la utilizada para la evaluación de los resultados. Asimismo, se incluye un análisis de las emisiones antropogénicas con objeto de poder interpretar mejor los resultados posteriores y al mismo tiempo evaluar la calidad de la desagregación espacial. Por último, se exponen los resultados obtenidos, en forma de mapas de concentración y depósito, así como una evaluación de los mismos por medio de diferentes gráficos y métricas estadísticas.

5.2 Metodología

En este apartado se describen las condiciones de simulación y la metodología utilizada para la evaluación de los resultados. Se ejecutaron tres simulaciones con diferente configuración del modelo euleriano de transporte-química CHIMERE, en varios dominios españoles, para Pb, Cd, As, Ni, Cu, Cr, Zn y Se, para el año 2009. La evaluación se realizó de forma gráfica y estadística.

5.2.1 Condiciones de simulación

En este trabajo se ha utilizado la versión del modelo CHIMERE 2013a. La versión disponible en la web (<http://www.lmd.polytechnique.fr/chimere/>) no incluye metales pesados; éstos fueron introducidos como partículas finas por el grupo de Modelización de la Contaminación Atmosférica del Departamento de Medio ambiente de CIEMAT (Vivanco et al., 2010). Esta versión básica de metales pesados fue modificada añadiendo los nuevos desarrollos, de forma que se realizaron simulaciones con tres configuraciones distintas:

1. Configuración base **[B]**, con los metales tratados como partículas finas y sólo con emisiones antropogénicas.
2. Configuración con diferenciación de tamaños **[F+C]**, en la que se separaron las dos fracciones de los metales, fina (representada como [F]) y gruesa (representada como [C]). Las emisiones consideradas sólo fueron antropogénicas, y se detallarán más adelante.
3. Configuración con diferenciación de tamaños y emisiones naturales **[F_N+C_N]**, que incluye la separación por tamaños y una estimación de emisiones naturales debido a la resuspensión de polvo, que se sumará a la cantidad total de emisiones antropogénicas consideradas.

Estas tres simulaciones se analizaron para un dominio general centrado sobre la Península Ibérica e Islas Baleares y sobre dos dominios anidados a una mayor resolución. La configuración utilizada se muestra en la Figura 5.1 y las características de cada dominio en la Tabla 5.1. El dominio de simulación mayor (EU05) cubre gran parte de Europa (desde 10.75W hasta 22.25E, y desde 34.25N hasta 56.25), con una resolución de 0.5°. Dentro de este dominio se encuentra otro más pequeño, SP02, situado sobre la Península Ibérica (desde 10.3W hasta

5.7E, y desde 35.5N hasta 44.7N), de 0.2° de resolución (Figura 5.1a). A este dominio SP02 se anidaron dos dominios, ambos a una resolución de 0.075°, sobre Cataluña y Huelva (CAT075 y HU075), y a ellos, a su vez, otros dos dominios menores, de 0.025° de resolución (CAT025 y HU025, Figura 5.1b).

Tabla 5.1. Características de los dominios utilizados en las simulaciones con CHIMERE			
	Resolución	Coord. esquina inferior izquierda (lat,lon)	Celdas
EU05	0.5°	(-10.75,34.25)	66x44
SP02	0.2°	(-10.3,35.5)	80x46
CAT075	0.075°	(0.80,40.5)	38x30
CAT025	0.025°	(1.65,41.1)	48x40
HU075	0.075°	(-8.20,35.75)	46x35
HU025	0.025°	(-7.40,36.15)	74x70

El dominio catalán de mayor extensión abarca desde 0.80E hasta 3.65E, y desde 40.5N hasta 42.75N, mientras que el pequeño está situado entre 1.65E – 2.85E y 41.1N – 42.1N. Por otro lado, el dominio andaluz mayor se encuentra situado entre 8.20W – 4.75W y 35.75N – 38.375N, mientras que el pequeño abarca desde 7.40W hasta 5.55W y desde 35.15N hasta 36.9N (Tabla 5.1). Se consideraron ocho niveles verticales que se extienden hasta los 500 hPa, en coordenadas σ -p.

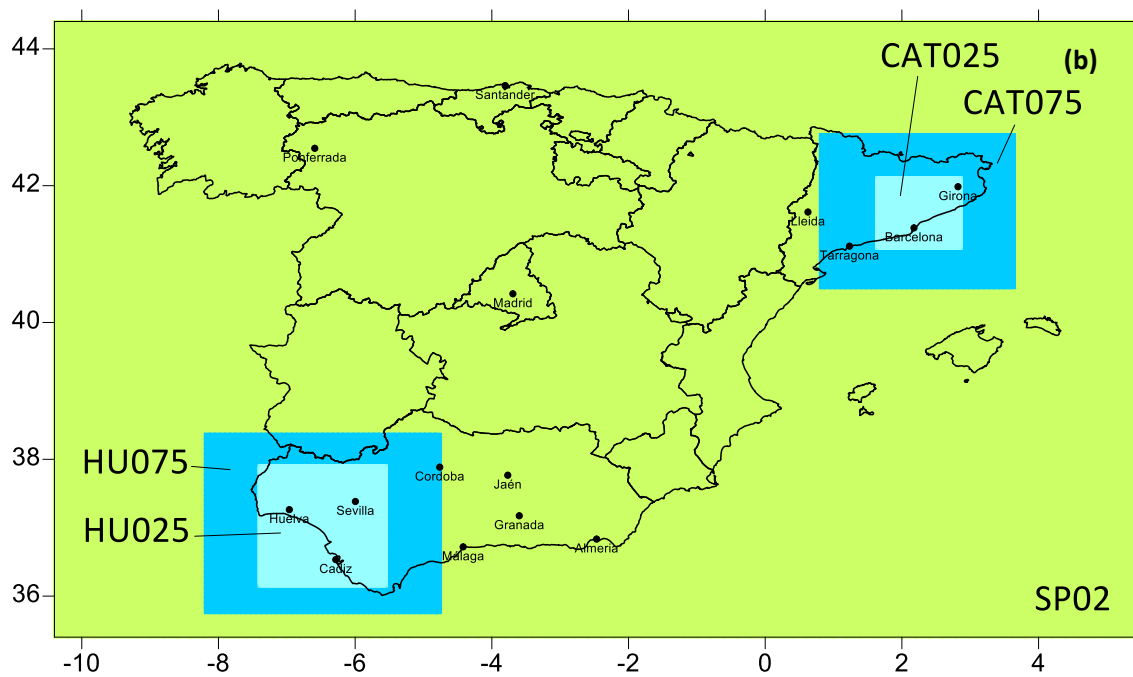
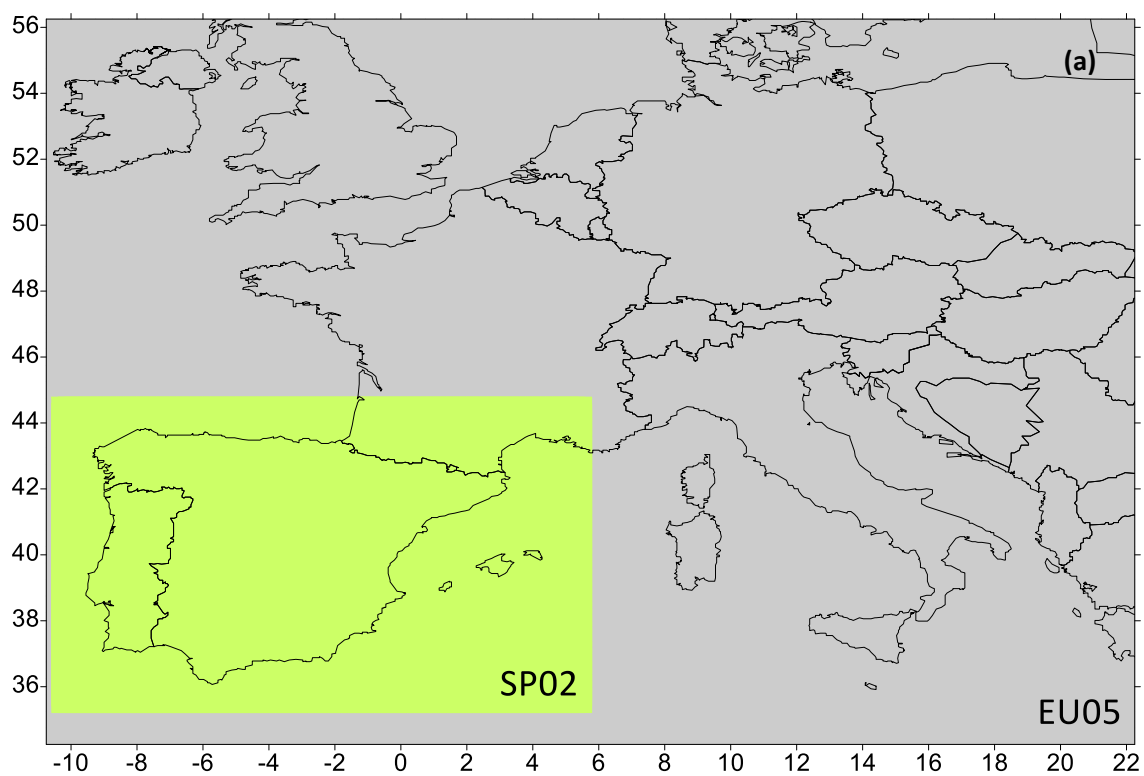


Figura 5.1. Situación de los dominios EU05 y SP02 (a), y CAT075, CAT025, HU075 y HU025 (b) utilizados en las simulaciones con CHIMERE.

El resumen de las distintas simulaciones y sus características, los dominios en los que se ha realizado, los metales que incluyen, y la nomenclatura utilizada, se encuentra detallado en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Características de las simulaciones realizadas con CHIMERE			
Código	Dominios	Metales	Emisiones
Base	[B]	Pb	Sólo antropogénicas
		EU05	
		SP02	
		CAT075	
		CAT025	
		HU075	
		HU025	
Fina+Gruesa	[F+C]	Cd	Sólo antropogénicas
		As	
		Ni	
		Cu	
		Cr	
		Zn	
		Se	
Fina+Gruesa con emisiones naturales	[F_N+C_N]	Pb _C , Pb _F	Antropogénicas y naturales (resuspensión de polvo)
		Cd _C , Cd _F	
		As _C , As _F	
		Ni _C , Ni _F	
		Cu _C , Cu _F	
		Cr _C , Cr _F	
		Zn _C , Zn _F	
		Se _C , Se _F	

La meteorología utilizada se calculó con el modelo meteorológico WRF (Weather Research and Forecasting model, Version 3, Skamarock et al., 2008). Las simulaciones se realizaron para distintos dominios acordes con los de CHIMERE. El mayor de todos, EUR3, a escala europea, presenta una resolución de 27 km, y su centro está situado en las coordenadas 47.0N, 6.0E. Incluye un dominio que engloba la Península Ibérica y las Islas Baleares, ESP1, con una resolución de 9 km, y centrado en 40.7N, 3.0W. También se realizaron simulaciones para dominios más pequeños, que incluían los dominios de CHIMERE. Se trata de los dominios CATbig y HUBig, de 18 km de resolución, CAT005 y HU005, de 6 km, y CAT001 y HU001, de tan solo 2 kilómetros. Todos ellos se encuentran detallados en la Tabla 5.3 y representados en la Figura 5.2 en coordenadas Lambert.

Para el cálculo de la velocidad de fricción, u_* , se utilizó la parametrización basada en Louis et al. (1982) (Ecuación 5.1) que incluye el modelo CHIMERE como opción, y que además es consistente con las simulaciones a alta resolución:

$$u_* = \sqrt{C_{DN}^2 F_m |U|^2} \quad (5.1)$$

donde $|U|$ es la velocidad media del viento a 10 metros de altura, F_m es una función de estabilidad de Louis et al. (1982) que depende del número de Richardson, y C_{DN} es el coeficiente de transferencia de momento, definido en la Ecuación 5.2:

$$C_{DN} = \frac{k}{\ln\left(\frac{z}{z_{0m}}\right)} \quad (5.2)$$

con $k=0.41$ como constante de Karman, z la altura, y z_{0m} la longitud de rugosidad de la transferencia de momento. La velocidad de fricción es extremadamente sensible a la rugosidad y al uso de suelo, lo que afecta en gran medida al depósito de los contaminantes.

Tabla 5.3. Características de los dominios utilizados en las simulaciones meteorológicas con WRF

	Resolución	Coord. Centrales (lat,lon)	Celdas
EUR3	27 km	(47.0,6.0)	120x100
ESP1	9 km	(40.7,-3.0)	187x136
CATbig	18 km	(41.6,2.25)	28x24
CAT005	6 km	(41.6,2.25)	67x58
CAT001	2 km	(41.6,2.25)	121x100
HUbig	18 km	(37.05,-6.45)	28x28
HU005	6 km	(37.05,-6.45)	70x67
HU001	2 km	(37.05,-6.45)	121x112

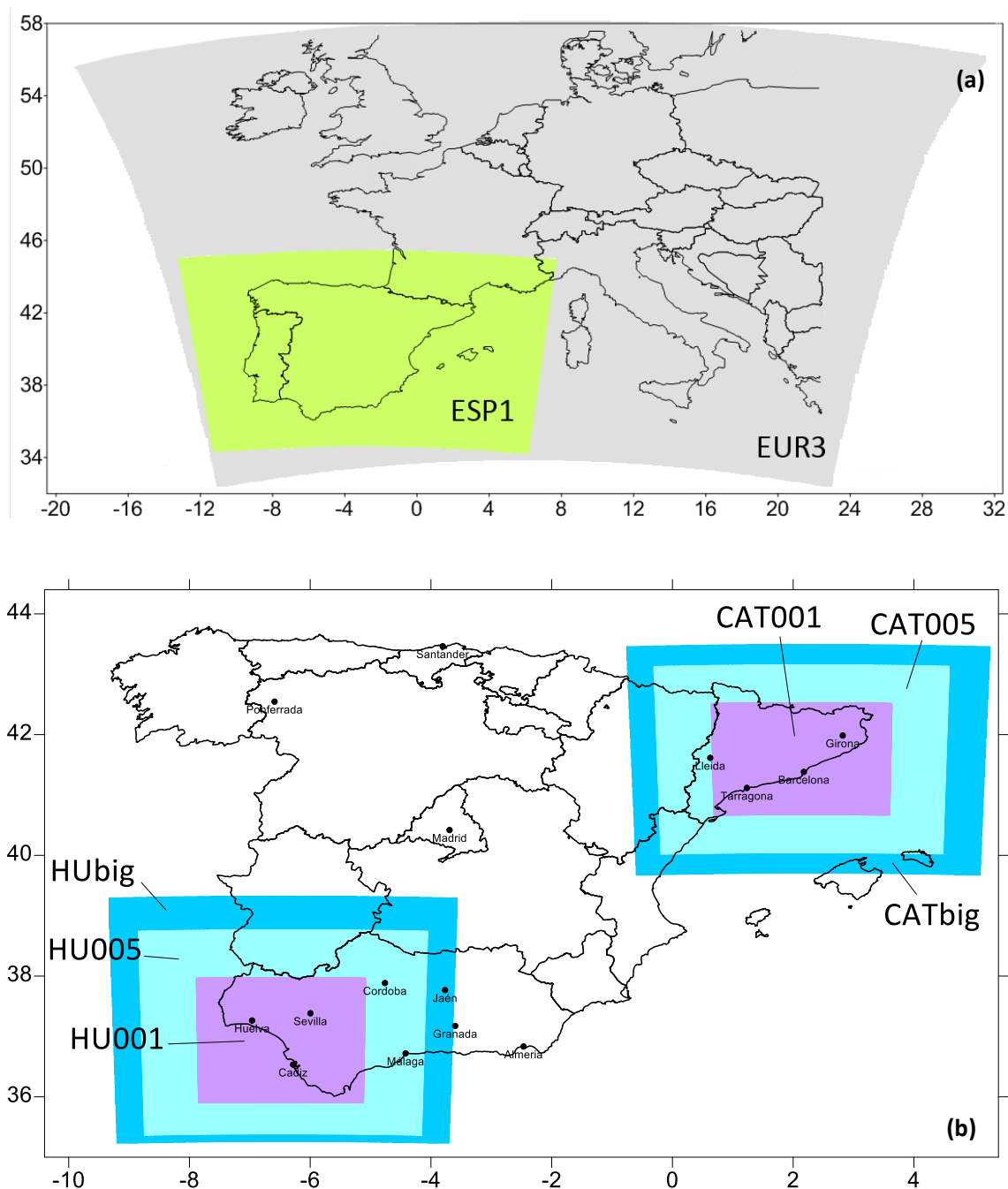


Figura 5.2. Situación de los dominios EU03 y ESP1 (a), y CATbig, CAT005, CAT001, HUBig, HU005 y HU001 (b) utilizados en las simulaciones con WRF.

Las emisiones, tanto las antropogénicas como las naturales, son otro de los datos de entrada imprescindibles para la modelización. Mientras que las primeras se encuentran detalladas en inventarios, las segundas deben ser estimadas con parametrizaciones, bien incluidas en el propio modelo o bien estimadas por otros modelos. Las emisiones antropogénicas son las responsables de los aerosoles antropogénicos, e incluyen todos los

procesos y actividades de los que son responsables los seres humanos, como las industrias, el transporte, la quema de combustibles o la agricultura. Las emisiones utilizadas proceden de distintos inventarios; para los dominios contenidos en la Península Ibérica (SP02, CAT075, CAT025, HU075, HU025 y la parte española de EU05), se han utilizado emisiones del año 2009 de Pb, Cd, As, Ni, Cu, Cr, Zn y Se, extraídas del Inventario Nacional de Emisiones del MAGRAMA. Para el dominio más grande (EU05, exceptuando el área que cae en territorio español), las emisiones de Pb y Cd de 2009 fueron descargadas de la web de EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme, <http://www.emep.int/>). Las emisiones para EU05 de los demás metales fueron obtenidas del inventario TNO (Dutch Organisation for Applied Scientific Research, Van der Gon et al., 2005; Kuenen et al., 2011) para el año 2000. No consta la existencia de otros inventarios más recientes que cubran Europa.

Los tres inventarios se encontraban desarrollados para el mallado EMEP, esto es, en una red de celdas de 50Km x 50Km basada en una proyección polar estereográfica. Mientras que EMEP y TNO sólo contenían valores totales, el inventario del MAGRAMA presentaba estos totales divididos por sectores de actividad o SNAP (Selected Nomenclature for Air Pollution, definidos en EMEP-CORINAIR Emission Inventory Guidebook), las cuales ya se detallaron en la Tabla 3.10. CHIMERE incluye un preprocesador que realiza un redimensionado de las emisiones de 50km x 50km a la resolución de trabajo y con la orientación adecuada. Dicho preprocesador realiza la correspondencia entre los usos de suelo de la base de datos GLCF (Global Land Cover Facility, <http://change.gsfc.nasa.gov>, de un km de resolución) y los dominios utilizados en CHIMERE, haciendo un redimensionado a celdas del tamaño específico de cada uno de ellos. Además de esta desagregación espacial de las emisiones, se realizó una desagregación temporal para obtener valores horarios de emisión a partir de los valores anuales de los inventarios. El preprocesador de emisiones primero aplica un perfil estacional específico para obtener valores mensuales para cada contaminante y actividad SNAP (Figura 5.3a), y, a continuación, aplica un perfil horario según el día de la semana (Figura 5.3b).

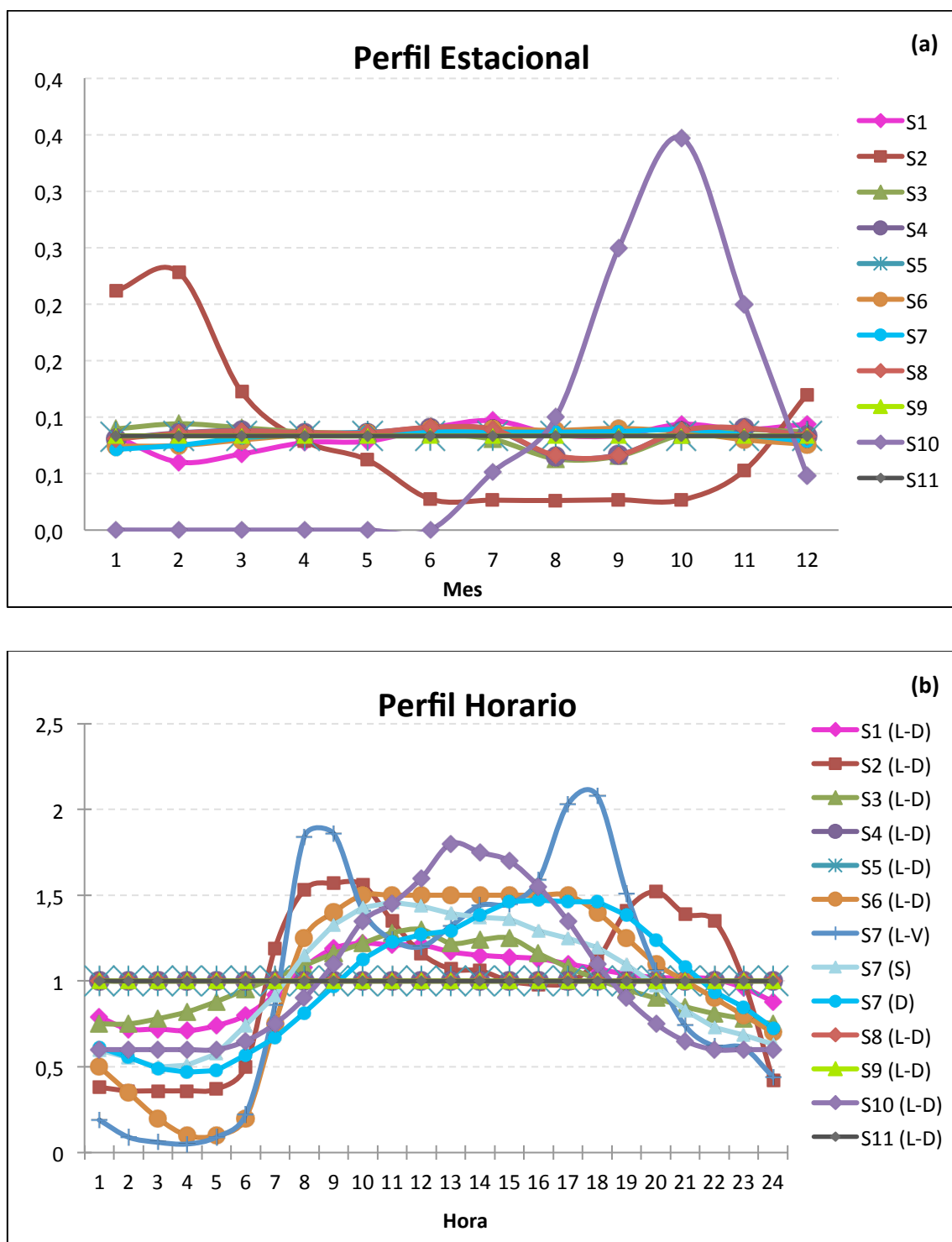


Figura 5.3. Perfil estacional (a) y horario (b) utilizados por el preprocesador de emisiones de CHIMERE para el tratamiento de las emisiones anuales de metales pesados en España.

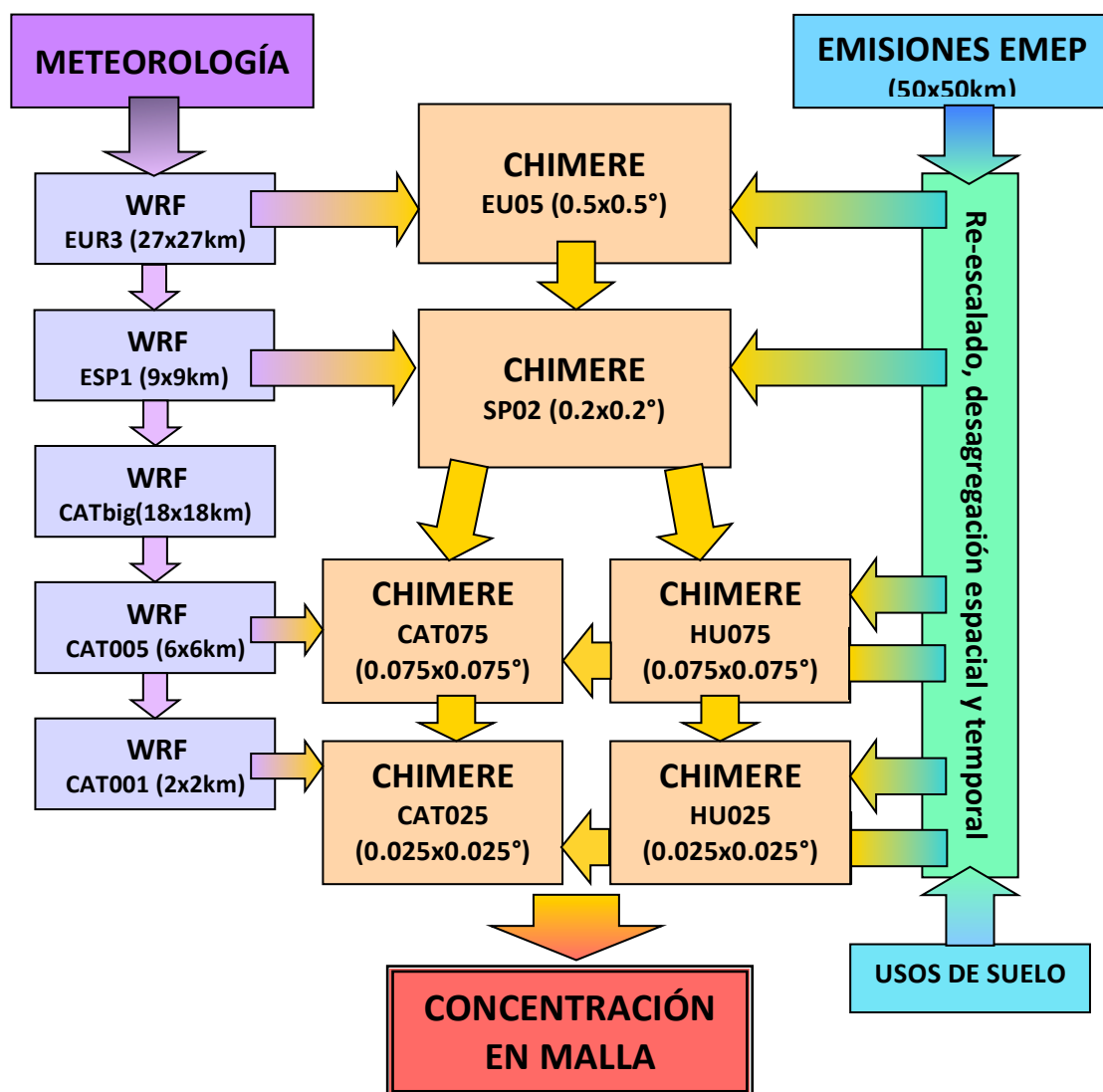


Figura 5.4.Diagrama representativo de la ejecución y los datos de entrada del modelo CHIMERE.

En este trabajo, las condiciones iniciales y de contorno de los metales fueron inicializadas a cero, puesto que no se dispone de salidas de modelos globales relativas a metales pesados. El hecho de utilizar el dominio europeo EU05 busca tener en cuenta el transporte de contaminantes desde Europa, sirviendo como condiciones de contorno para el dominio SP02, y éste a su vez para los dominios más pequeños.

5.2.2 Evaluación

La evaluación de los resultados del modelo se ha elaborado mediante diferentes métodos, tanto gráficos (principalmente series temporales) como estadísticos. Se ha realizado una comparación con observaciones diarias facilitadas por los grupos IDÆA-CSIC, CIQSO (CSIC-UHU), y el MAGRAMA, medidas en estaciones de distintas redes de vigilancia españolas (Tabla 5.4). Sólo las proporcionadas por los grupos IDÆA-CSIC y CIQSO contenían datos de metales en

sus dos fracciones, fina y gruesa, el resto sólo presentaban un único tamaño, PM10. En el Anexo C se incluye un mapa con la situación de todas las estaciones de la tabla.

Tabla 5.4. Relación completa de estaciones de medida de la calidad del aire utilizadas en el estudio.
Se han marcado en rojo las estaciones en las que existían datos de metales en PM10 y PM2.5.

	CÓDIGO	LAT.	LONG.	PROVINCIA	ALT.	TIPO	FUENTE
BARCELONA	HMETA001	41.387	2.116	BARCELONA	68	INDUST	ID/EA-CSIC
MONTSENY	HMETA002	41.779	2.358	BARCELONA	760	FONDO	ID/EA-CSIC
PONFERRADA	HMETA003	42.543	-6.585	LEON	512	INDUST	ID/EA-CSIC
SANTANDER CENTRO	HMETA004	43.468	-3.790	CANTABRIA	9	TRAFICO	ID/EA-CSIC
ESCUELAS AGUIRRE	HMETA005	40.422	-3.682	MADRID	672	TRAFICO	ID/EA-CSIC
ALCALA DE	HMETA006	37.342	-5.833	SEVILLA	68	FONDO	CIQSO
CARRANQUE	HMETA007	36.721	-4.429	MALAGA	36	FONDO	CIQSO
GRANADA NORTE	HMETA008	37.197	-3.608	GRANADA	689	TRAFICO	CIQSO
LEPANTO	HMETA009	37.894	-4.768	CORDOBA	119	FONDO	CIQSO
MEDITERRANEO	HMETA010	36.845	-2.457	ALMERIA	51	TRAFICO	CIQSO
PRINCIPES	HMETA011	37.377	-6.004	SEVILLA	9	FONDO	CIQSO
PUNTA UMBRIA	HMETA012	37.187	-6.963	HUELVA	6	INDUSTRI	CIQSO
RONDA DEL VALLE	HMETA013	37.784	-3.781	JAEN	480	FONDO	CIQSO
SAN FERNANDO	HMETA014	36.463	-6.202	CADIZ	35	FONDO	CIQSO
TORREDONJIMENO	HMETA015	37.764	-3.946	JAEN	605	INDUSTRI	CIQSO
VALVERDE	HMETA016	37.579	-6.756	HUELVA	220	FONDO	CIQSO
CAMPUS DEL	HMETA017	37.271	-6.924	HUELVA	48	INDUSTRI	CIQSO
LOS BARRIOS	HMETA018	36.175	-5.481	CADIZ	45	INDUSTRI	CIQSO
LA LINEA	HMETA019	36.159	-5.348	CADIZ	1	INDUSTRI	CIQSO
PUENTE MAYORGA	HMETA020	36.183	-5.387	CADIZ	3	INDUSTRI	CIQSO
BAILEN	HMETA021	38.093	-3.784	JAEN	368	INDUSTRI	CIQSO
PZA. DEL CASTILLO	HMETA022	36.999	-1.893	ALMERIA	5	INDUSTRI	CIQSO
ALGECIRAS EPS	HMETA023	36.138	-5.452	CADIZ	24	INDUSTRI	CIQSO
INTA	HMETA024	37.106	-6.733	HUELVA	40	FONDO	CIQSO
S. PABLO DE LOS M.	ES01	39.548	-4.349	TOLEDO	917	FONDO	MAGRAMA-EMEP
MAHON	ES06	39.875	4.322	BALEARIS	78	FONDO	MAGRAMA-EMEP
VIZNAR	ES07	37.237	-3.534	GRANADA	1230	FONDO	MAGRAMA-EMEP
NIEMBRO	ES08	43.439	-4.849	ASTURIAS	134	FONDO	MAGRAMA-EMEP
CAMPISABALOS	ES09	41.274	-3.142	GUADALAJAR	1360	FONDO	MAGRAMA-EMEP
ELS TORMS	ES14	41.394	0.735	LLEIDA	470	FONDO	MAGRAMA-EMEP
ALBACETE	02003001	38.981	-1.956	ALBACETE	686	FONDO	MAGRAMA
ALCOI VERGE DELS LLI	03009006	38.706	-0.467	ALICANTE	534	FONDO	MAGRAMA
ELX	03065006	38.242	-0.683	ALICANTE	44	FONDO	MAGRAMA
EL PINOS	03105001	38.452	-1.065	ALICANTE	642	FONDO	MAGRAMA
BADAJOS	06015001	38.889	-7.010	BADAJOS	390	FONDO	MAGRAMA
MERIDA	06083001	38.908	-6.338	BADAJOS	214	FONDO	MAGRAMA
ZAFRA	06158001	38.429	-6.395	BADAJOS	551	FONDO	MAGRAMA
CASTILLO DE BELLVER	07040003	39.564	2.623	BALEARIS	117	FONDO	MAGRAMA
SANT ANTONI DE	07046001	38.994	1.310	BALEARIS	65	FONDO	MAGRAMA
ZONA UNIVERSITARIA	08019045	41.386	2.121	BARCELONA	24	FONDO	MAGRAMA
IN BARCELONA VALL	08019054	41.426	2.148	BARCELONA	129	FONDO	MAGRAMA
BCN IES VERDAGUER	08019055	41.388	2.188	BARCELONA	1	FONDO	MAGRAMA
BK BERGA	08022006	42.098	1.848	BARCELONA	661	FONDO	MAGRAMA
GAVA	08089005	41.303	1.992	BARCELONA	25	FONDO	MAGRAMA
MANLLEU IES ANTONI	08112004	42.005	2.275	BARCELONA	450	FONDO	MAGRAMA
TIANA	08282001	41.483	2.270	BARCELONA	111	FONDO	MAGRAMA
EB VILAFRANCA DEL	08305006	41.225	1.727	BARCELONA	200	FONDO	MAGRAMA
CACERES	10037001	39.472	-6.360	CACERES	389	FONDO	MAGRAMA
MONFRAGUE	10182001	39.849	-5.940	CACERES	376	FONDO	MAGRAMA
MORELLA	12080007	40.637	-0.091	CASTELLON	1150	FONDO	MAGRAMA
SANT JORDI	12099001	40.554	0.373	CASTELLON	181	FONDO	MAGRAMA
CIUDAD REAL	13034002	38.994	-3.938	CIUDAD REA	635	FONDO	MAGRAMA
CUENCA	16078001	40.062	-2.129	CUENCA	948	FONDO	MAGRAMA
AJUNTAMENT	17022002	41.960	3.039	GIRONA	9	FONDO	MAGRAMA
AZUQUECA DE	19046001	40.573	-3.263	GUADALAJAR	662	FONDO	MAGRAMA
GUADALAJARA	19130001	40.629	-3.171	GUADALAJAR	700	FONDO	MAGRAMA
MATALASCANAS	21005002	37.018	-6.569	HUELVA	22	FONDO	MAGRAMA
AZ BELLVER DE	25051001	42.370	1.778	LLEIDA	1060	FONDO	MAGRAMA
EL ATAZAR	28016001	40.910	-3.467	MADRID	940	FONDO	MAGRAMA
MAJADAHONDA	28080003	40.448	-3.867	MADRID	730	FONDO	MAGRAMA
ORUSCO DE TAJUNA	28102001	40.287	-3.222	MADRID	800	FONDO	MAGRAMA
VILLA DEL PRADO	28171001	40.252	-4.274	MADRID	512	FONDO	MAGRAMA
MOMPEAN	30016020	37.603	-0.975	MURCIA	10	FONDO	MAGRAMA
DARP	43148026	41.124	1.248	TARRAGONA	22	FONDO	MAGRAMA
TOLEDO2	45168002	39.869	-4.019	TOLEDO	500	FONDO	MAGRAMA
ALZIRA	46017002	39.150	-0.458	VALENCIA	60	FONDO	MAGRAMA
PATERNA CEAM	46190005	39.551	-0.461	VALENCIA	122	FONDO	MAGRAMA
SAGUNT NORD	46220009	39.684	-0.279	VALENCIA	54	FONDO	MAGRAMA
VALENCIA VIVERS	46250043	39.478	-0.368	VALENCIA	11	FONDO	MAGRAMA

La evaluación del modelo se ha realizado por separado para cada metal. Primeramente, se han evaluado las simulaciones realizadas en el dominio SP02, que abarcan toda la península a una resolución de 0.2° (aproximadamente 20 km). Debido a la resolución de esta simulación, se consideraron únicamente estaciones de fondo, cuya representatividad espacial está más acorde con la resolución del modelo. Estas estaciones fueron tomadas de dos redes de vigilancia:

- La red EMEP, cuyos datos fueron facilitados por el MAGRAMA (Tabla 5.5): San Pablo de los Montes (ES01) en Toledo, Mahón (ES06) en las Islas Baleares, Víznar (ES07) en Granada, Niembro (ES08) en Asturias, Campisábalos (ES09) en Guadalajara y Els Torms (ES14) en Lleida, todas ellas estaciones de fondo rural. Sólo se disponía de datos de Pb, Cd, As y Ni, en PM10; por otro lado, la web de EMEP incluía también datos para Cu, Cr y Zn medidos en 2009 en las mismas estaciones, exceptuando Mahón (<http://www.nilu.no/projects/ccc/emepdata.html>). Sólo Niembro y Campisábalos presentaban también datos de depósito acumulado semanal, así como la precipitación registrada en las mismas.
- Las redes de vigilancia gestionadas por los grupos IDÆA-CSIC y CIQSO (Tabla 5.5): Montseny (HMETA002) en Cataluña, y Alcalá de Guadaira (HMETA006), Carranque (HMETA007), Lepanto (HMETA009), Príncipes (HMETA011), Ronda del Valle (HMETA013) y San Fernando (HMETA014) en Andalucía. Todas ellas incluían medidas de concentración de metales en las fracciones PM10 y PM2.5. En este caso, sólo la estación de Montseny está clasificada como estación de fondo rural; las demás son estaciones de fondo urbano, excepto San Fernando, que se encuentra dentro de la categoría de fondo suburbano.

En teoría, estas estaciones debieran estar situadas en zonas alejadas de focos de contaminación (industrial, tráfico, etc.); sin embargo, como se verá más adelante, los valores observados para algunos contaminantes en algunas estaciones de fondo son más elevados de lo esperado. Se realizaron series temporales de Pb, Cd, As, Ni, Cu, Cr, Zn y Se para cada estación, comparando las distintas simulaciones (la configuración base [B] y las sumas de las dos fracciones (fina y gruesa) de las configuraciones [F+C] y [F_N+C_N]) con las observaciones de concentración en PM10 de cada metal en aire. Además de las series temporales presentadas en este capítulo, en el Anexo D se incluyen otras de algunas estaciones presentadas en la Tabla 5.4, para aquellos metales de los que se disponía de medidas. Por otro lado, en este capítulo también se presentan series temporales de depósito de metales calculado como suma del

húmedo y el seco, proporcionados por la salida del modelo, junto con la cantidad de precipitación registrada, en las estaciones que presentaban datos (Niembro y Campisábalos). Asimismo, en los Anexos E y F se incluyen la rosa de vientos con datos observados y salidas del modelo WRF, así como series temporales de polvo, comparados también con valores observados extraídos de la web de EMEP, en los sitios en los que fue posible.

Tabla 5.5. Estaciones de fondo utilizadas en la evaluación de CHIMERE realizada para SP02, clasificadas según la fuente.

MAGRAMA-EMEP	IDÆA-CSIC	CIQSO
San Pablo de los Montes	Montseny	Alcalá de Guadaira
Mahón		Carranque
Víznar		Lepanto
Niembro		Príncipes
Campisábalos		Ronda del Valle
Els Torms		San Fernando

Posteriormente, se ha realizado una segunda evaluación a más alta resolución, en los dominios pequeños, esta vez diferenciando los tamaños. Por ello, se han utilizado las estaciones en las que se disponía de medidas de metales en PM10 y PM2.5, tanto de fondo como industriales (Tabla 5.6). A esta resolución (celdas de pocos km de lado) es más favorable la localización de máximos de concentración atribuidos a industrias. La corta extensión de los dominios y la escasez de estaciones con este tipo de medidas tan detalladas ha limitado dicha evaluación. Las zonas estudiadas fueron Barcelona y Huelva (y alrededores), pues ambas aparecían como unas de las más contaminadas del país, y además existían datos suficientes para hacer una buena evaluación de la modelización. De nuevo se han hecho series temporales para comparar la variabilidad temporal del modelo con las observaciones registradas en estas estaciones, considerando las fracciones fina y gruesa de los metales. Se incluye una comparación entre [B], [F], [C] y la suma de estas últimas, [F+C], con las observaciones, también por tamaños (O_F , O_C y la suma O_{F+C}), y otra comparación entre [B], $[F_N]$, $[C_N]$, $[F_N+C_N]$ con las mismas observaciones.

Tabla 5.6. Estaciones utilizadas en las simulaciones a alta resolución realizadas con CHIMERE. Se incluyen estaciones de fondo (F) e industriales (I)

CAT075	CAT025	HU075	HU025
Barcelona (I)	Barcelona (I)	Alcalá de Guadaira (F)	Alcalá de Guadaira (F)
Montseny (F)	Montseny (F)	Príncipes (F)	Príncipes (F)
		San Fernando (F)	San Fernando (F)
		Campus del Carmen (I)	Campus del Carmen (I)
		Los Barrios (I)	
		La Línea (I)	

Además, se incluye un análisis estadístico para las distintas simulaciones y para cada metal, así como una breve comparación gráfica con los resultados obtenidos de la modelización realizada por EMEP (Ilyin et al., 2011), en los casos en los que fue posible (Pb y Cd). El análisis estadístico realizado incluye parámetros que permiten cuantificar mejor la bondad de las simulaciones, y aparecen reflejados en la Tabla 5.7. Las métricas utilizadas han sido el Bias, la Desviación Estándar (σ_M y σ_O), el Bias Fraccional Medio (MFB), el Error Fraccional Medio (MFE) y el Error Cuadrático Medio (RMSE). El MFB y el MFE (cuyos rangos de valores van desde -200% a 200% y desde 0 a 200%, respectivamente), tienen la particular ventaja de que no se asume a las observaciones como absoluta verdad, y además presentan valores simétricos respecto al 0, siendo, por tanto, la magnitud de los valores negativos comparable a la magnitud de los valores positivos, a diferencia del Error Medio Normalizado (NME) y el Bias Medio Normalizado (NMB) (Boylan & Russell, 2006). Por otro lado, dan una mejor idea de la desviación del modelo respecto a la observación que el Bias, pues al aparecer dividido entre la media de la suma del modelo y la observación, tiene en cuenta el valor de ambos (si son altos o bajos). Estos estadísticos son frecuentemente utilizados para evaluar modelos de calidad del aire, en especial cuando los valores observados son próximos a 0, lo que provoca que se distorsionen las métricas habituales (por ejemplo, el error y el bias normalizados). En Boylan & Russell (2006) se propone un valor de MFB igual o inferior a $\pm 60\%$, y un valor de MFE igual o inferior a 75% como criterio de calidad de un modelo para el caso de las partículas. Thunis et al. (2012) consideran que un RMSE próximo a 0 puede ser tomado también como un indicador de que los resultados obtenidos son buenos.

Tabla 5.7. Definición de los estadísticos utilizados en la evaluación de las simulaciones realizadas con CHIMERE

Bias	$Bias = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (M_i - O_i)$
Desviación Estándar	$\sigma_M = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (M_i - \bar{M})^2} \quad \sigma_O = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (O_i - \bar{O})^2}$
Bias Fraccional Medio	$MFB = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{M_i - O_i}{(M_i + O_i)/2}$
Error Fraccional Medio	$MFE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{ M_i - O_i }{(M_i + O_i)/2}$
Error Cuadrático Medio	$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (M_i - O_i)^2}$

N: pares de M_i y O_i . Las diferentes estaciones están representadas con el subíndice i .

$\bar{M} = \frac{1}{N} \sum M_i \quad \bar{O} = \frac{1}{N} \sum O_i$

Las estadísticas se presentan para las distintas simulaciones y los diferentes dominios, tanto para el conjunto de las estaciones como para cada una de ellas por separado. En este capítulo se han incluido las métricas calculadas como media de todas las estaciones para SP02, CAT025 y HU025, así como los valores estadísticos para cada estación y para las simulaciones [B], [F+C] y [F_N+C_N]; en el Anexo G se presentan, además, las estadísticas individuales obtenidas para las estaciones de fondo para las simulaciones del dominio SP02.

5.3 Análisis de las emisiones antropogénicas

Las emisiones de metales pesados en España extraídas del Inventario Nacional de Emisiones del MAGRAMA se presentaban, como ya se indicó en el Capítulo 3 de esta misma tesis, divididas por sectores de actividad o SNAP. La Tabla 5.8 muestra el desglose por sectores para el año 2009 y el dominio SP02 y, como se observa, el mayor contribuyente al total es el sector 3 (procesos de combustión en la industria manufacturera) con un 77.4% en el caso del As, o un 59.8% en el caso del Pb. El siguiente con un porcentaje elevado es la actividad 4, que concentra los procesos de producción, y donde metales como Zn, Pb y Cd adquieren valores moderadamente altos. Sectores como el S1 (combustión en producción de energía y transformación de productos) y el S7 (transporte por carretera) también tienen cierta

importancia en la cantidad total de emisiones de los metales, como es el caso del Ni para el primero, y el Cu para el segundo.

Tabla 5.8. Porcentajes de emisión de cada actividad SNAP para los distintos metales (año 2009)
Inventario Nacional de Emisiones del Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente

	Pb (%)	Cd (%)	As (%)	Ni (%)	Cu (%)	Cr (%)	Zn (%)	Se (%)
S1	1.3	14.9	15.7	41.5	1.7	17.8	1.6	2.2
S2	0.5	1.2	3.6	0.7	0.2	1.6	0.1	0.2
S3	59.8	49.6	77.4	44.3	26.1	46.9	45.2	96.8
S4	28.2	29.8	1.2	2.0	1.6	5.6	35.6	0.0
S5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
S6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
S7	9.5	3.1	0.0	1.6	67.5	25.4	13.1	0.3
S8	0.1	0.5	1.7	9.8	2.7	1.0	0.7	0.4
S9	0.6	0.8	0.5	0.1	0.3	1.6	3.7	0.0
S10	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
S11	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Los mapas que aparecen en las Figuras 5.5 a 5.12 muestran la distribución de las emisiones antropogénicas (Inventario Nacional de Emisiones del MAGRAMA) según la distribución de celdas de 50km x 50km del mallado EMEP. Estos mapas revelan que las emisiones se concentran principalmente en las zonas de costa más industrializadas. En Huelva se encuentran las emisiones máximas para la mayoría de los contaminantes, a excepción de Se y Cr. La zona del País Vasco también presenta emisiones elevadas, llegando incluso a los 20 Mg anuales de Zn en Bilbao; la costa del Levante también presenta puntos conflictivos (concretamente Barcelona, Tarragona, Castellón y Valencia) para la mayoría de los contaminantes, especialmente en los casos del Cr, Ni, Zn, Se y Pb. Son destacables también zonas como la costa gallega, Madrid, o Asturias, donde, por ejemplo, en esta última se registran valores de hasta 10 Mg celda⁻¹ y 20 Mg celda⁻¹ al año en el caso de Pb y Zn, respectivamente.

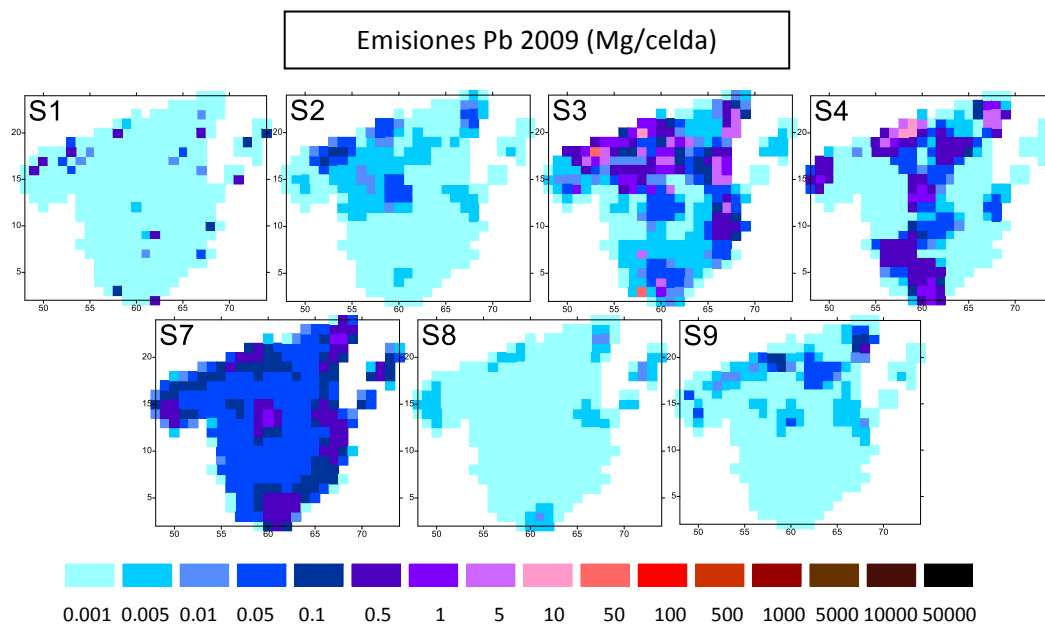


Figura 5.5. Emisiones de Pb por sector de actividad en España (excepto Canarias, Ceuta y Melilla) con el mallado de EMEP, para el año 2009. Se han omitido las imágenes de los sectores de actividad nulos.

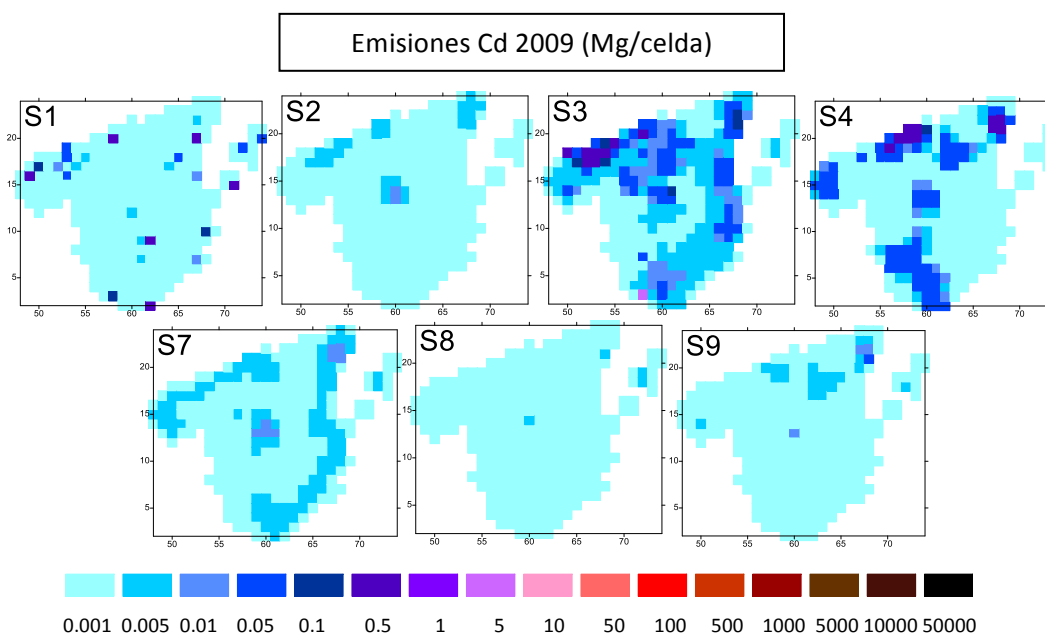


Figura 5.6. Emisiones de Cd por sector de actividad en España (excepto Canarias, Ceuta y Melilla) con el mallado de EMEP, para el año 2009. Se han omitido las imágenes de los sectores de actividad nulos.

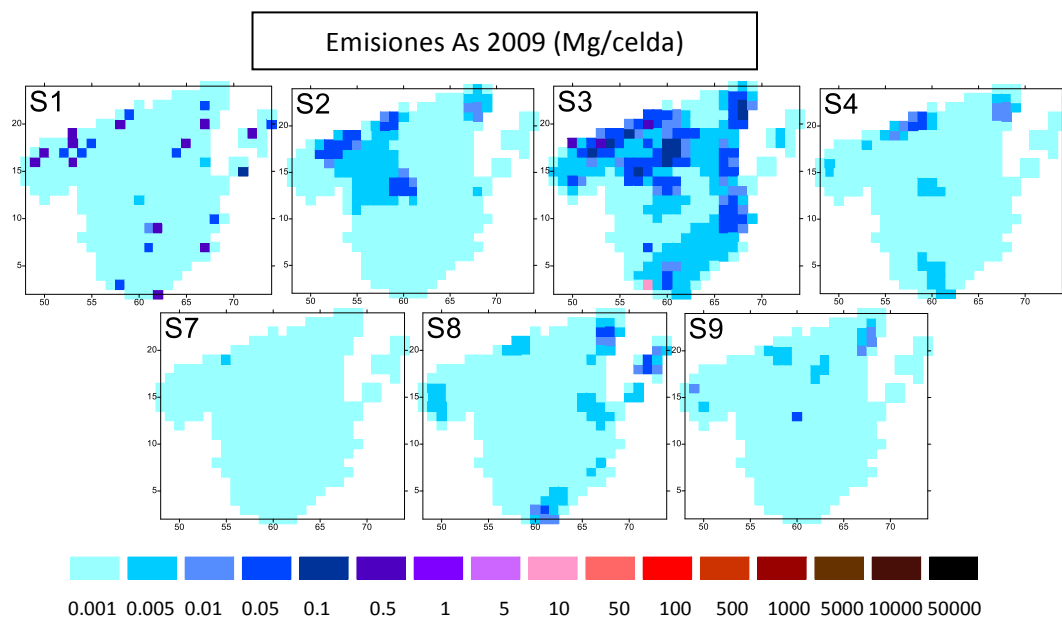


Figura 5.7. Emisiones de As por sector de actividad en España (excepto Canarias, Ceuta y Melilla) con el mallado de EMEP, para el año 2009. Se han omitido las imágenes de los sectores de actividad nulos.

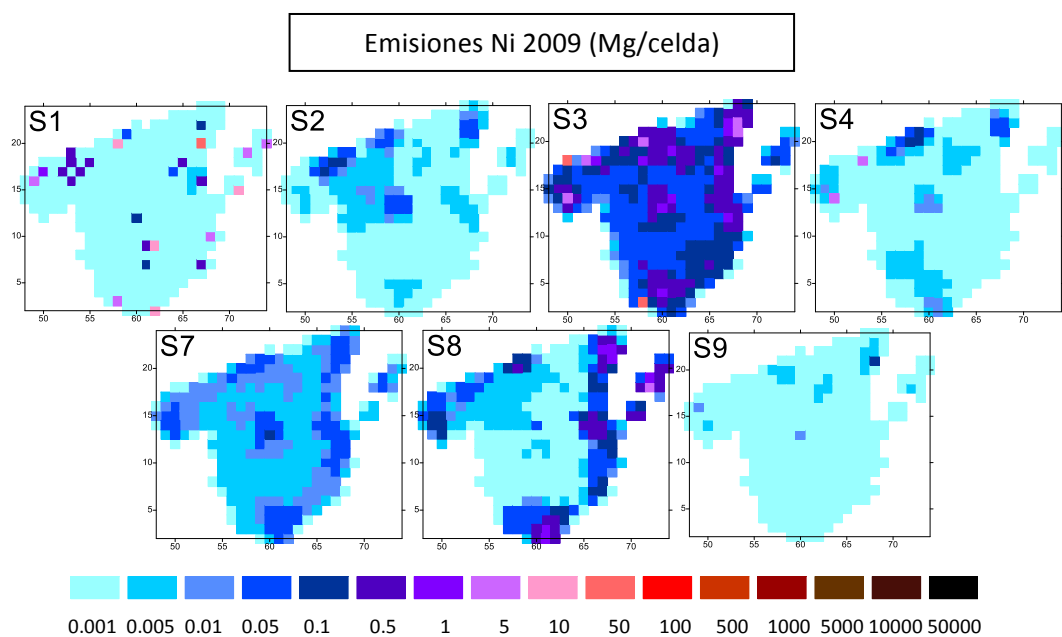


Figura 5.8. Emisiones de Ni por sector de actividad en España (excepto Canarias, Ceuta y Melilla) con el mallado de EMEP, para el año 2009. Se han omitido las imágenes de los sectores de actividad nulos.

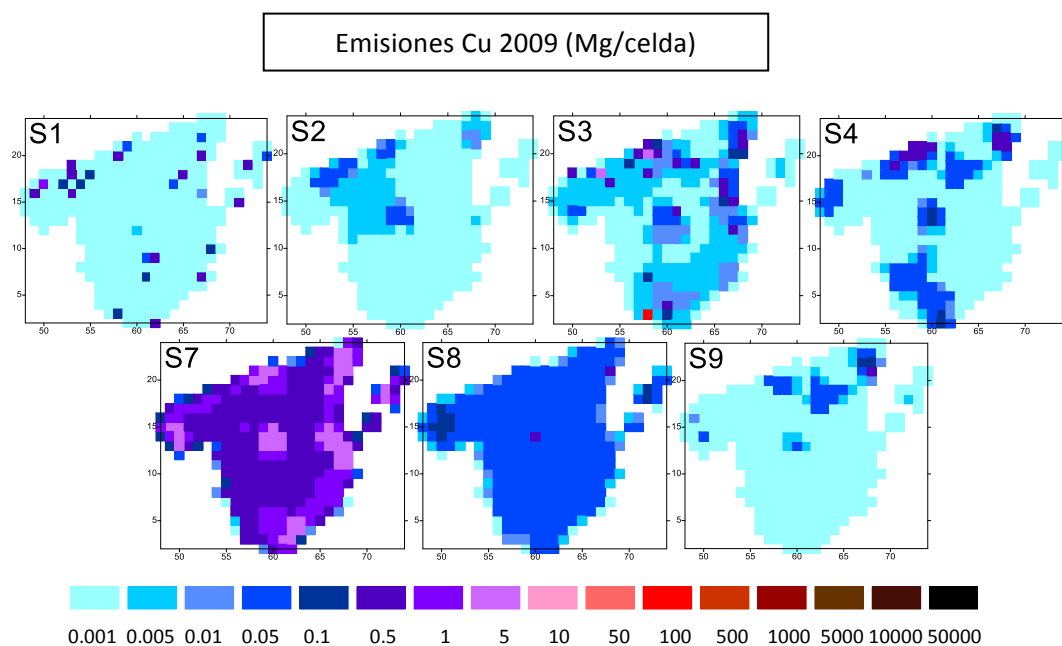


Figura 5.9. Emisiones de Cu por sector de actividad en España (excepto Canarias, Ceuta y Melilla) con el mallado de EMEP, para el año 2009. Se han omitido las imágenes de los sectores de actividad nulos.

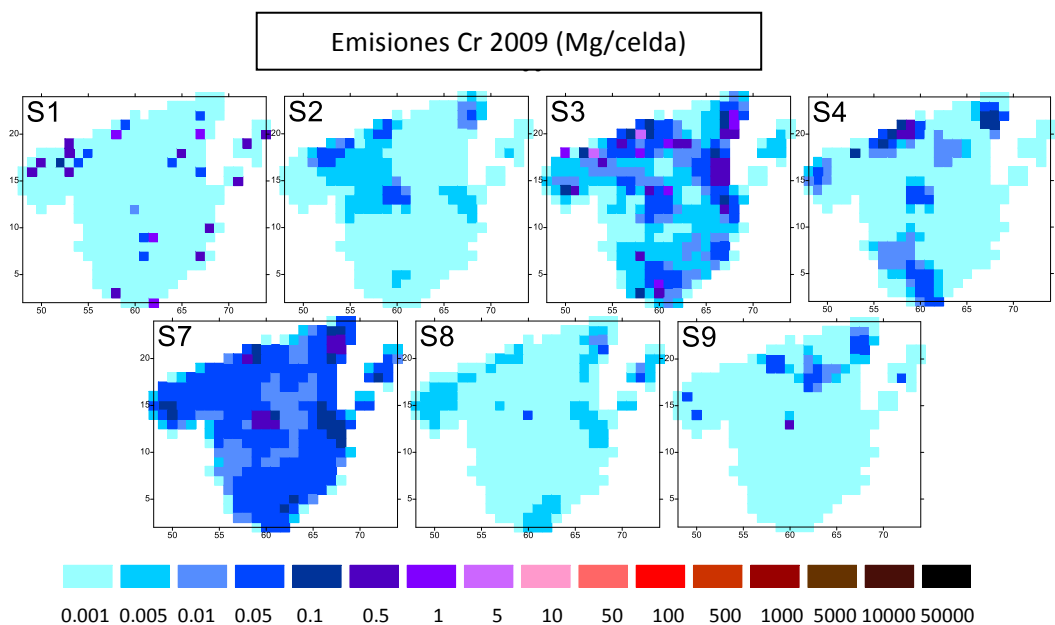


Figura 5.10. Emisiones de Cr por sector de actividad en España (excepto Canarias, Ceuta y Melilla) con el mallado de EMEP, para el año 2009. Se han omitido las imágenes de los sectores de actividad nulos.

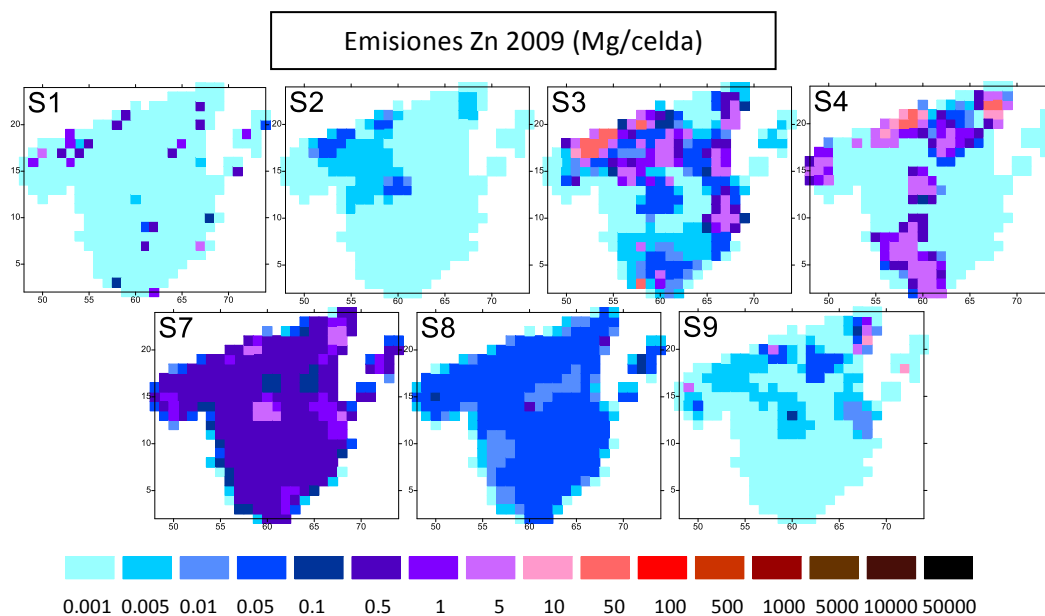


Figura 5.11. Emisiones de Zn por sector de actividad en España (excepto Canarias, Ceuta y Melilla) con el mallado de EMEP, para el año 2009. Se han omitido las imágenes de los sectores de actividad nulos.

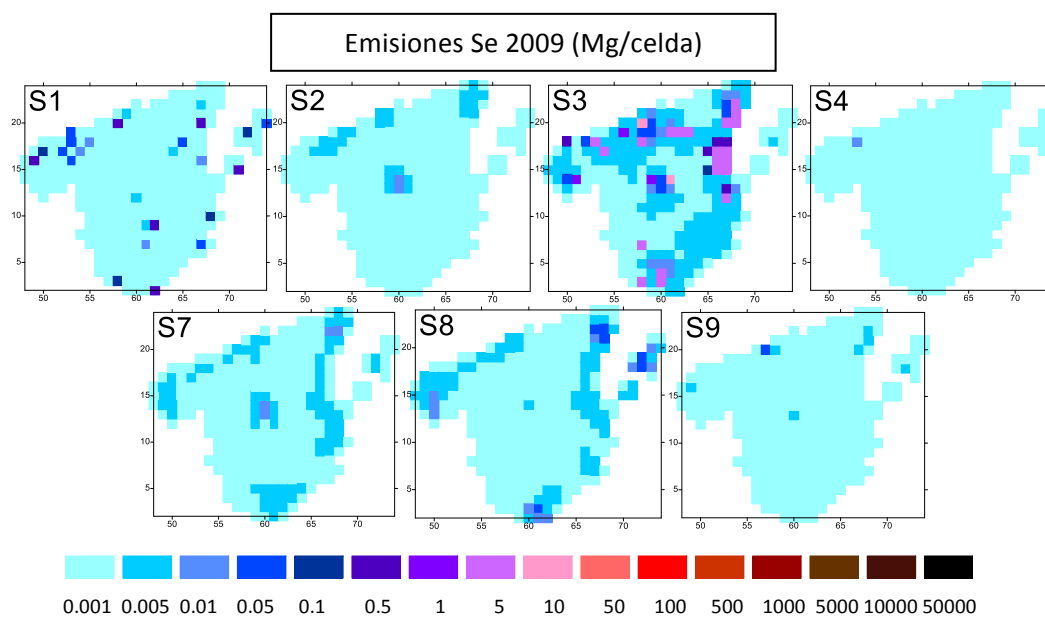


Figura 5.12. Emisiones de Se por sector de actividad en España (excepto Canarias, Ceuta y Melilla) con el mallado de EMEP, para el año 2009. Se han omitido las imágenes de los sectores de actividad nulos.

Como ya se ha comentado, estas emisiones fueron redimensionadas al mallado de trabajo del modelo CHIMERE, teniendo en cuenta los usos de suelo. Las Figuras 5.13 – 5.20 muestran la distribución del total de cada metal tras realizar dicho redimensionado a los dominios SP02, CAT075, CAT025, HU075 y HU025. Pueden apreciarse los altos niveles de emisión en las grandes áreas industriales del país (Huelva, Barcelona, o Bilbao). Así, en Huelva se alcanzan máximos de 30 Mg celda⁻¹ en el caso del Pb, 28 Mg celda⁻¹ en el de Cu, 20 Mg celda⁻¹ en el caso del Zn, o 12 Mg celda⁻¹ en el de Ni. Bilbao muestra valores de hasta 25 Mg celda⁻¹ de Zn, o 20 Mg celda⁻¹ de Pb. Algunas regiones españolas apenas registran emisiones antropogénicas importantes de metales pesados, como Castilla-La Mancha, Extremadura, Castilla y León, Aragón o el este de Andalucía. En la parte inferior de las Figuras 5.13 – 5.20 se presentan también las emisiones en los dominios pequeños, a más resolución, para cada contaminante. Estas figuras, además, incluyen en forma de círculos las fuentes de emisiones del inventario original (antes de ser pasado al mallado EMEP) normalmente industrias, facilitadas por el MAGRAMA; en el Anexo H se adjunta, además, una lista de dichas fuentes junto con la cantidad de flujo total emitido para cada contaminante. De esta forma es posible evaluar las emisiones utilizadas ya que (1) son primeramente redimensionadas en el Ministerio al mallado EMEP de celdas de 50km x 50km (la construcción de este inventario hace que se pierda el detalle original de la posición de las fuentes), y (2) son de nuevo redimensionadas con el preprocesador de emisiones de CHIMERE para pasar del mallado EMEP a la resolución de trabajo, teniendo en cuenta los usos de suelo. Ambos procesos de redimensionado pueden producir que las emisiones finalmente calculadas por el modelo ocupen un espacio mayor del que ocupaban en un principio, incluso es posible que queden desviadas de su posición original.

En el caso del Pb (Figura 5.13), las emisiones presentaban su máximo en Huelva y en la zona del Estrecho de Gibraltar. En los dominios pequeños puede apreciarse cómo, en dicha ciudad, existe una fuente de emisión de Pb de mucha importancia (círculo rojo), situada con bastante exactitud en las celdas que ha considerado el modelo en su desagregación. En el Estrecho, sin embargo, no se registra ninguna fuente puntual, pues estos valores elevados de emisión son debidos al intenso transporte marítimo que existe en el estrecho. En las celdas con los valores más altos no se encuentran exactamente las fuentes del inventario original (antes de ser pasado al mallado EMEP) que supuestamente producen estas emisiones, pues han sido desplazados tras realizar con el preprocesador de emisiones la desagregación espacial. Es el caso de Barcelona, por ejemplo, donde existe una acumulación de fuentes cerca de la ciudad, y sin embargo el máximo de emisiones del modelo se aprecia más al norte. En el caso del Cd (Figura 5.14), el modelo sitúa en Huelva un máximo que se corresponde con la

posición de una fuente con emisiones elevadas. En los dominios catalanes se observa, por ejemplo, la existencia de una fuente puntual de tamaño considerable al norte de Barcelona, que no aparece equiparada en el reparto de emisiones que realiza el modelo. Las emisiones de As mostraban un máximo muy pronunciado en Huelva (Figura 5.15), alcanzando los 5 Mg celda⁻¹, mientras que en el resto de España apenas se llegaba a los 0.5 Mg celda⁻¹. Observando las fuentes puntuales, se visualiza que dicho máximo coincide con dos grandes zonas industriales en los alrededores Huelva (Punta del Sebo y Nuevo Puerto). En la Figura 5.16 se muestra los mapas de emisiones de Ni para los dominios CAT075 y HU075; en ellos se distinguen tres fuentes más influyentes que el resto, en Huelva, el este del Estrecho de Gibraltar, y Tarragona. Estas fuentes coinciden con bastante exactitud con los resultados del modelo, en magnitud y situación. Esto no ocurre para el punto conflictivo al este de Barcelona, donde aparecen valores elevados (de hasta 15 Mg celda⁻¹), y en el inventario original no existe en ese lugar una fuente de emisión importante.

Como sucedía con el As, la zona de Huelva cobra un gran protagonismo al tratar el Cu (Figura 5.17). La explicación a este fenómeno la proporciona la existencia en esta región de la segunda industria de fundición de Cu más importante de Europa. Por ello se alcanzan altas emisiones, de hasta 50 Mg celda⁻¹, un orden de magnitud superior a lo que se mide en el resto del país. La acumulación de fuentes en Barcelona y alrededores también da lugar a valores elevados, aunque en este caso no son comparables a los medidos en Huelva. El comportamiento del Cr es diferente del resto de contaminantes, pues aparecen fuentes importantes a lo largo de todo el territorio español, como puede apreciarse en el mapa general (Figura 5.18, parte superior). Además, en este caso destaca la escasa correspondencia entre la situación de dichas fuentes y la distribución espacial realizada por el modelo en los dominios a alta resolución. Las emisiones calculadas tras la desagregación espacial quedan quizá demasiado extensas, ocupando un número muy elevado de celdas. El trabajo de Chen et al. (2013) incluye medidas de emisiones de Cr en chimeneas en el complejo industrial de San Roque (Andalucía), que se han comparado con las utilizadas en este trabajo. En el Anexo H se presentan las fuentes puntuales de emisión del inventario original del MAGRAMA; seleccionando aquellas que se encuentren cercanas al citado complejo industrial, es posible realizar esta comparación. Así, las medidas efectuadas por Chen et al. (2013) arrojan un flujo de Cr a la atmósfera de 2.94 Mg año⁻¹ (336 g h⁻¹), mientras que la suma de las fuentes cercanas a San Roque del Anexo H (Tabla H.6, marcadas en rojo) alcanzan un total de 0.71 Mg año⁻¹. Según los valores de emisión de dichos autores, el valor de las emisiones de Cr consideradas en esta tesis podría ser mucho menor (de un orden de magnitud menos) de lo que son en

realidad. Para el caso del Ni (con 8.49 Mg año^{-1} frente a los 5.75 Mg año^{-1} de Chen et al., 2013), o en el del Zn (con 0.93 Mg año^{-1} frente a los 0.65 Mg año^{-1} de la citada publicación) ocurre lo contrario, pues lo que sucede es una sobreestimación. La potencial infravaloración de las emisiones de Cr llevaría a una infraestimación en la concentración en aire final, como se discutirá más adelante. Zn presenta máximos similares en distintas zonas del país, como Huelva, Barcelona, Asturias o el País Vasco, tal y como se muestra en la Figura 5.19. Destacan las altas emisiones halladas por el modelo al norte de Barcelona, donde no existía una fuente real que las produjera. Huelva, por el contrario, presenta una buena concordancia. Por último, el Se (Figura 5.20), cobra importancia en Barcelona, donde se observan dos grandes fuentes puntuales que provocan valores elevados en los alrededores, llegándose a alcanzar los 10 Mg celda^{-1} al este de la ciudad. Como sucedía con casi todos los contaminantes, este punto conflictivo está desplazado hacia el este respecto a las fuentes de emisión, algo que puede haberse debido a la desagregación espacial que hizo el modelo para ajustar las emisiones de $50 \text{ km} \times 50 \text{ km}$ a los dominios de estudio.

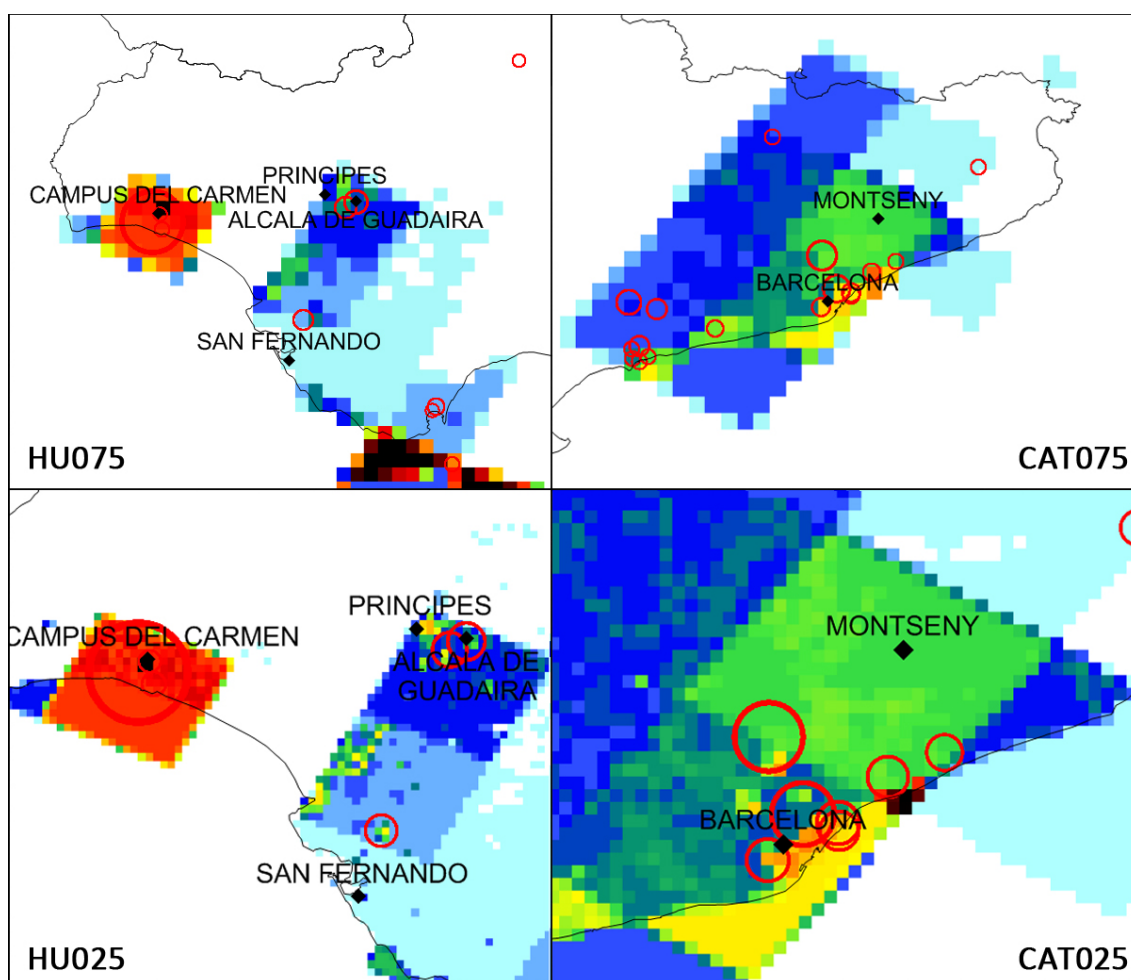
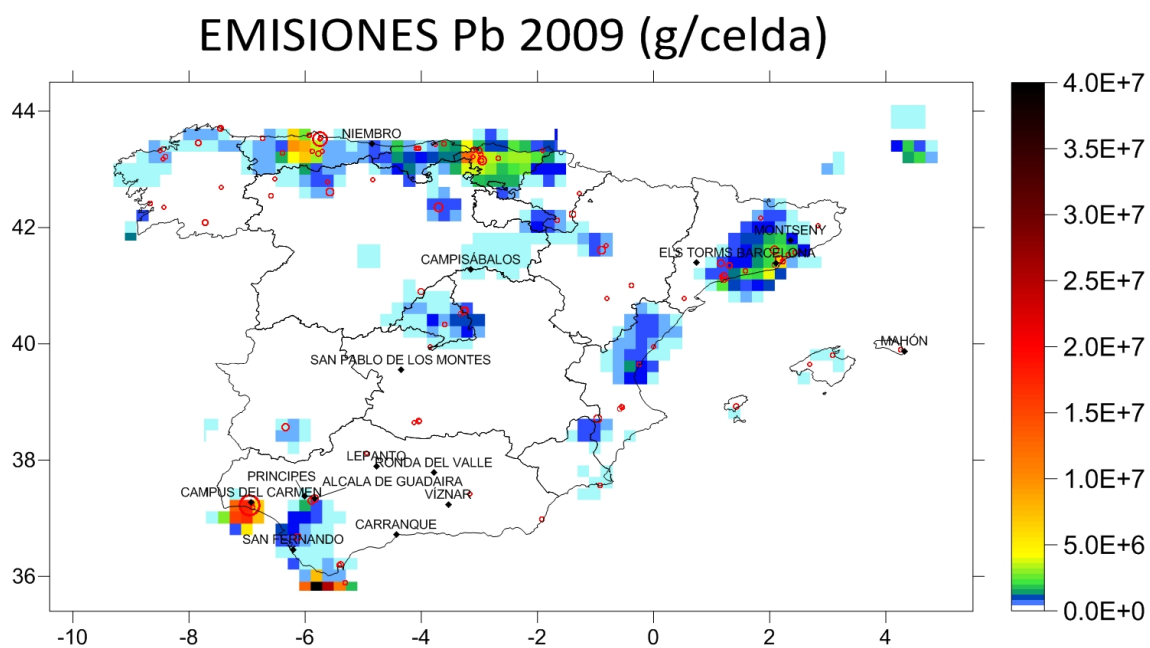


Figura 5.13. Emisiones anuales (en gramos por celda) para Pb en SP02 (superior), HU075 y HU025 (inferior izquierda), CAT075 y CAT025 (inferior derecha) con el mallado de CHIMERE, para el año 2009. Los círculos rojos representan la localización y magnitud de las fuentes de emisión del MAGRAMA.

EMISIONES Cd 2009 (g/celda)

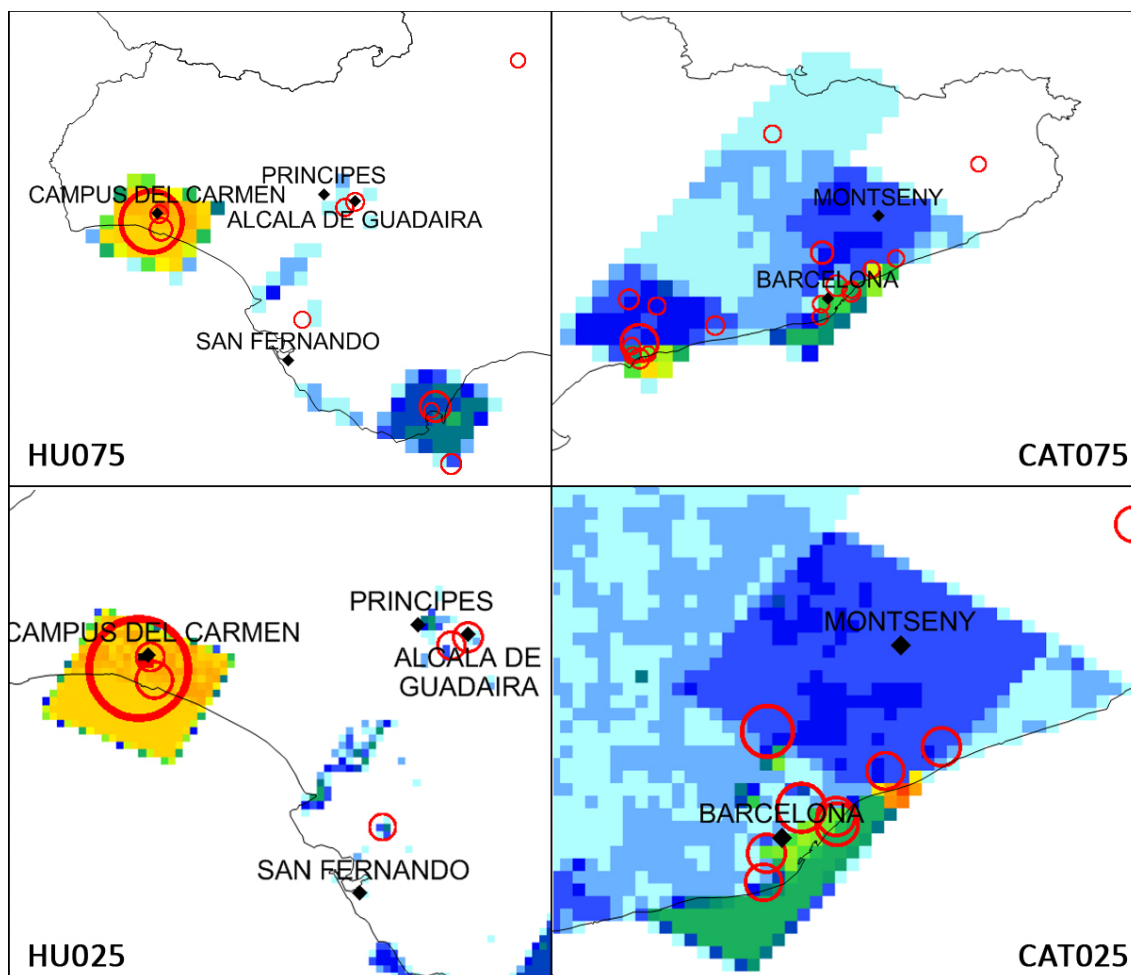
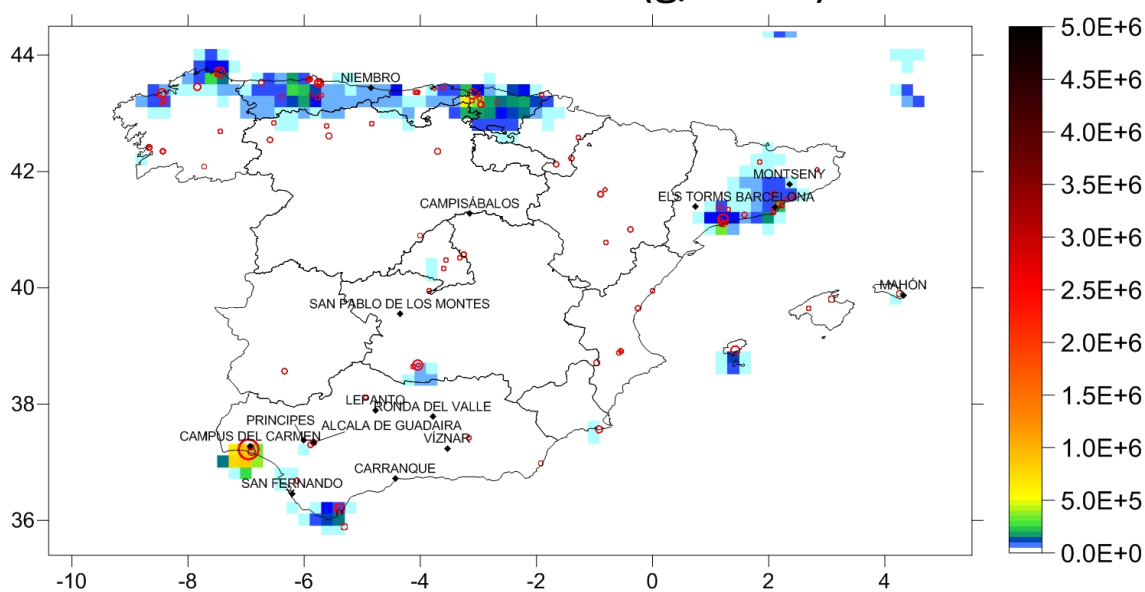


Figura 5.14. Emisiones anuales (en gramos por celda) para Cd en SP02 (superior), HU075 y HU025 (inferior izquierda), CAT075 y CAT025 (inferior derecha) con el mallado de CHIMERE, para el año 2009. Los círculos rojos representan la localización y magnitud de las fuentes de emisión del MAGRAMA.

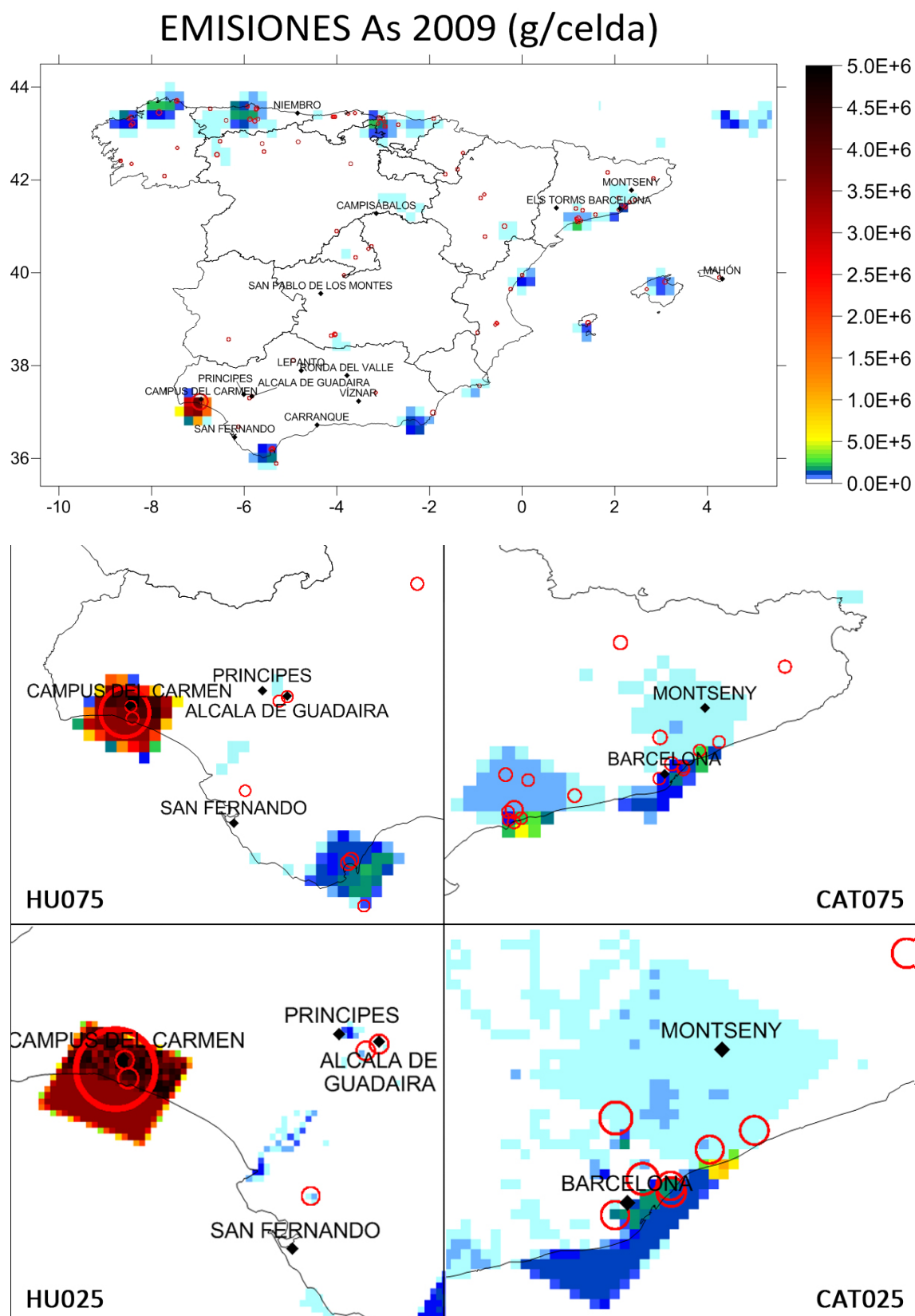


Figura 5.15. Emisiones anuales (en gramos por celda) para As en SP02 (superior), HU075 y HU025 (inferior izquierda), CAT075 y CAT025 (inferior derecha) con el mallado de CHIMERE, para el año 2009. Los círculos rojos representan la localización y magnitud de las fuentes de emisión del MAGRAMA.

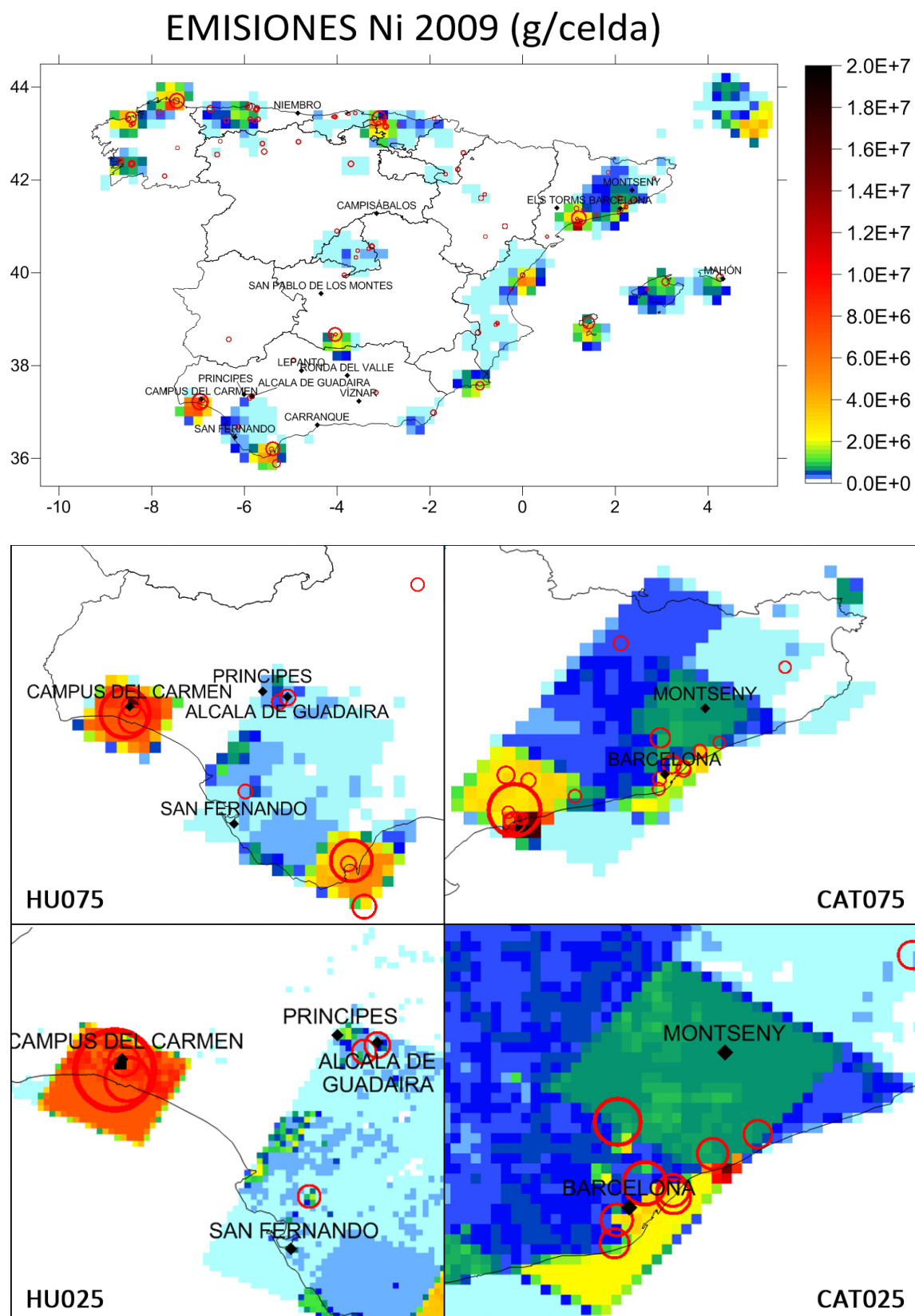


Figura 5.16. Emisiones anuales (en gramos por celda) para Ni en SP02 (superior), HU075 y HU025 (inferior izquierda), CAT075 y CAT025 (inferior derecha) con el mallado de CHIMERE, para el año 2009. Los círculos rojos representan la localización y magnitud de las fuentes de emisión del MAGRAMA.

EMISIONES Cu 2009 (g/celda)

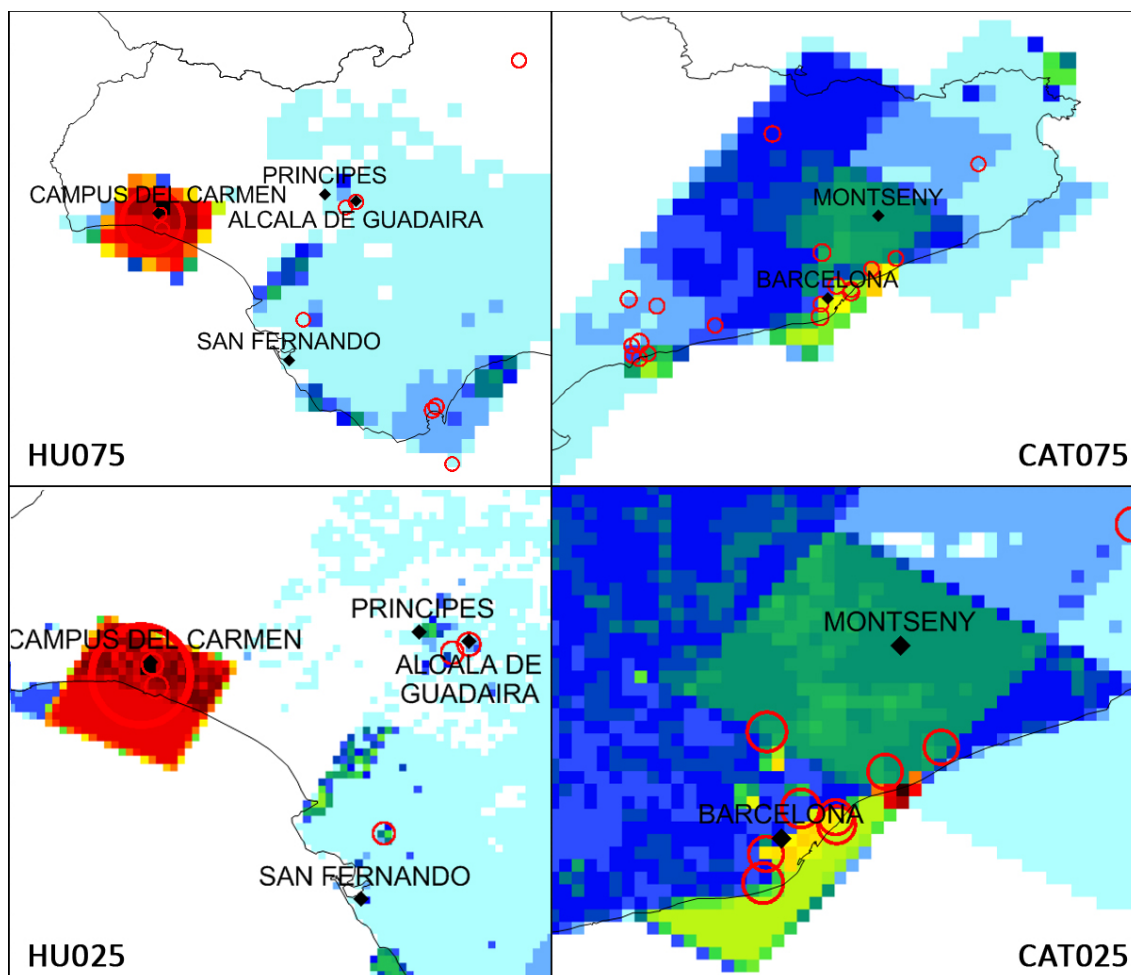
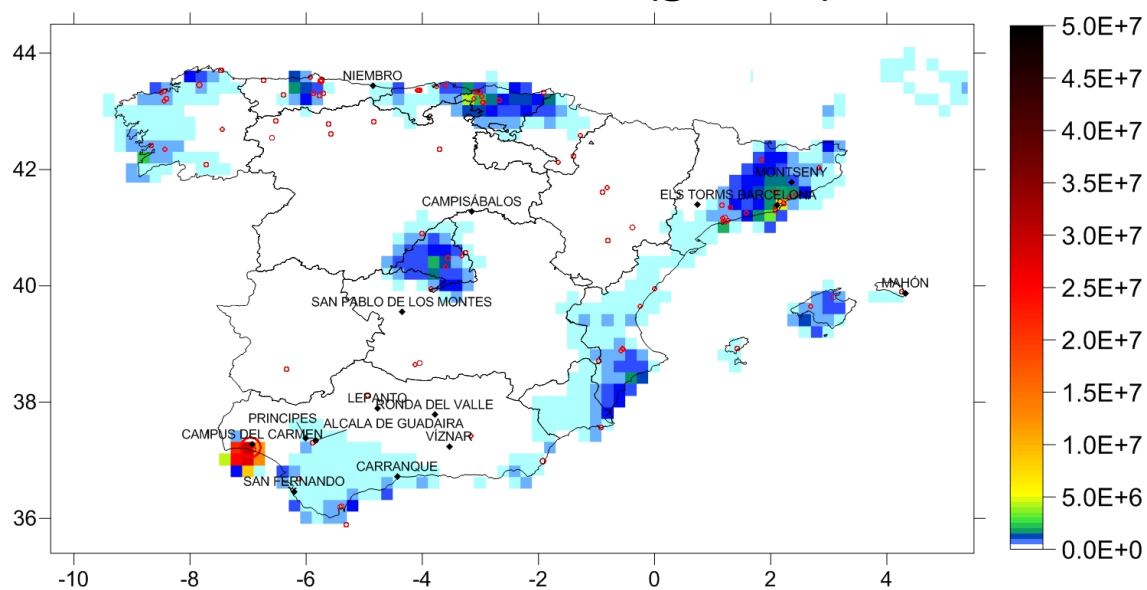


Figura 5.17. Emisiones anuales (en gramos por celda) para Cu en SP02 (superior), HU075 y HU025 (inferior izquierda), CAT075 y CAT025 (inferior derecha) con el mallado de CHIMERE, para el año 2009. Los círculos rojos representan la localización y magnitud de las fuentes de emisión del MAGRAMA.

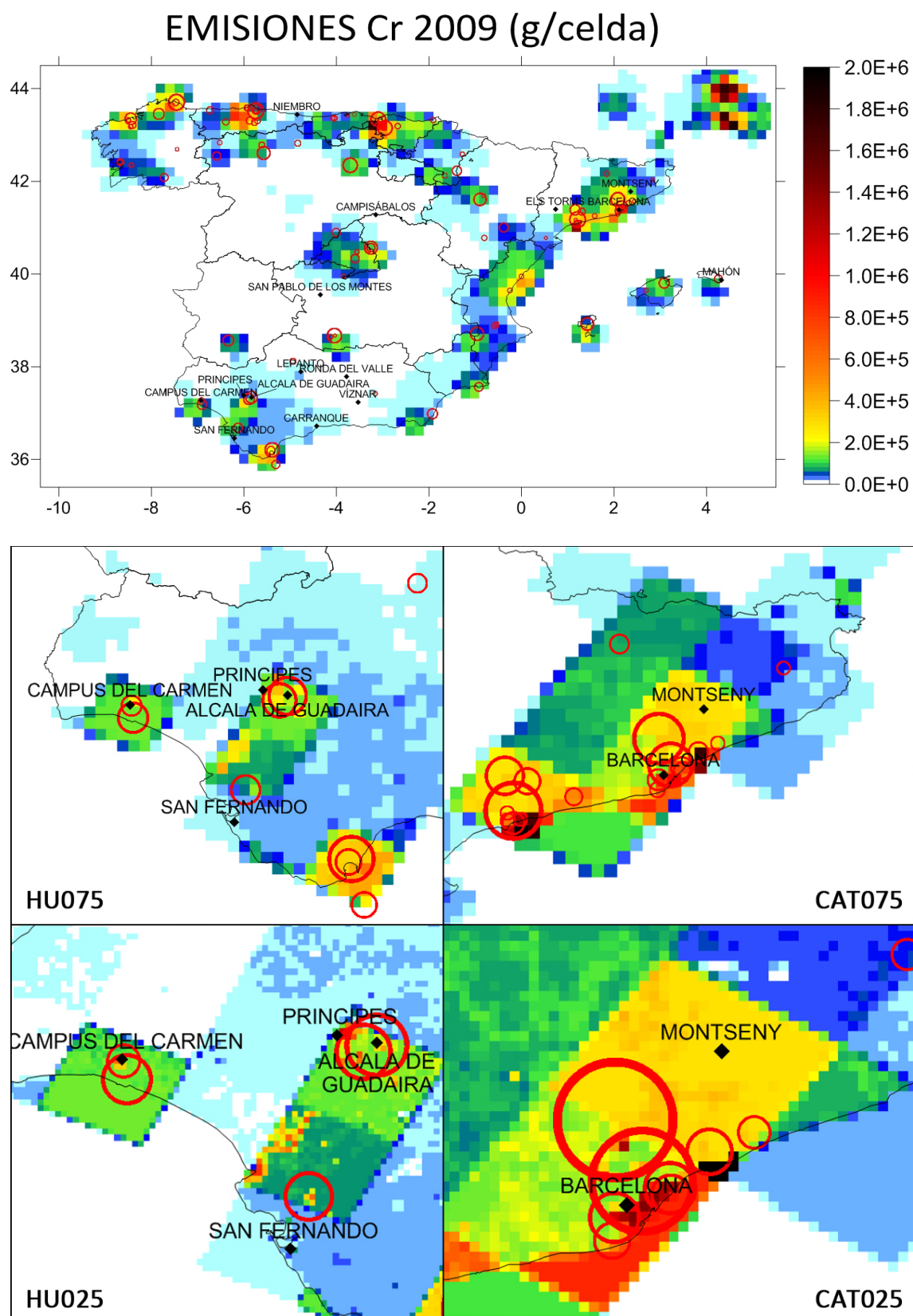


Figura 5.18. Emisiones anuales (en gramos por celda) para Cr en SP02 (superior), HU075 y HU025 (inferior izquierda), CAT075 y CAT025 (inferior derecha) con el mallado de CHIMERE, para el año 2009. Los círculos rojos representan la localización y magnitud de las fuentes de emisión del MAGRAMA.

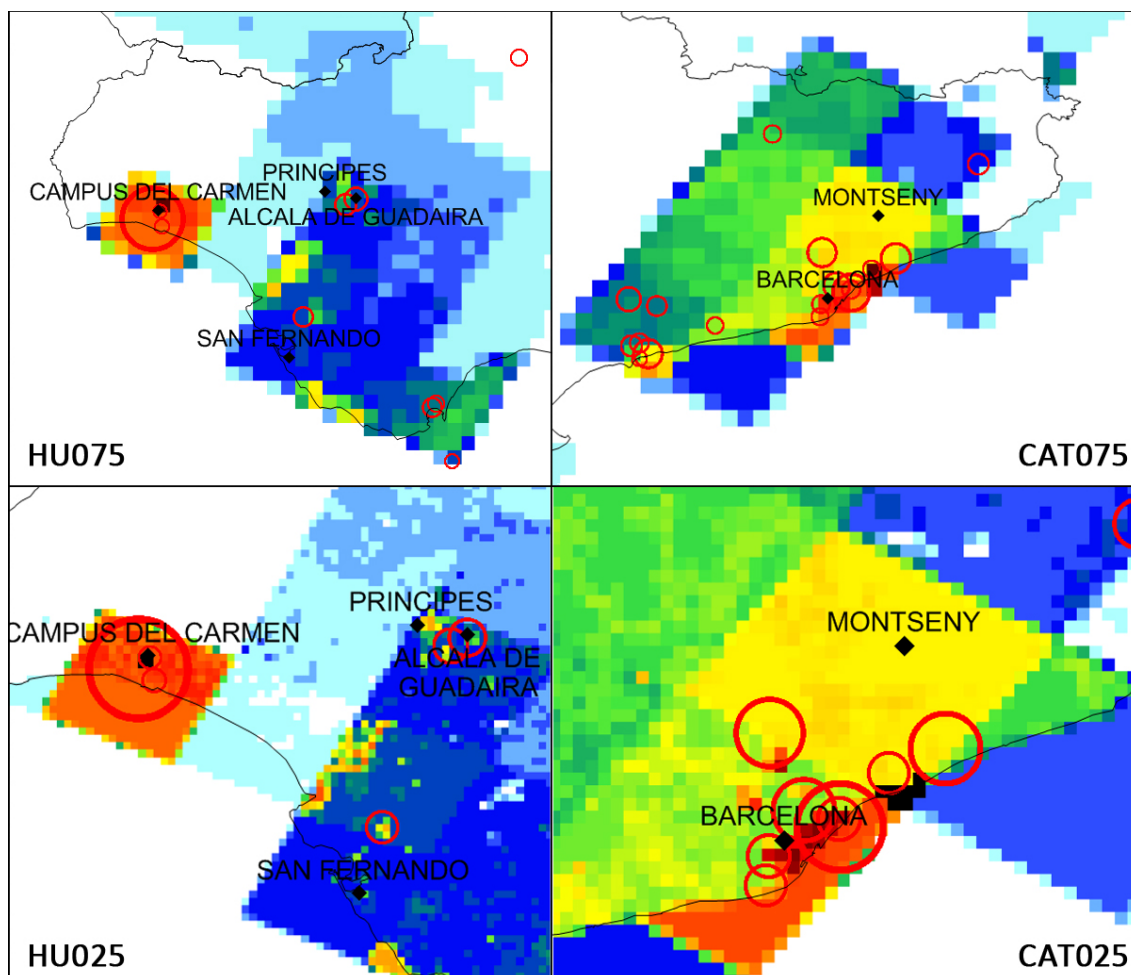
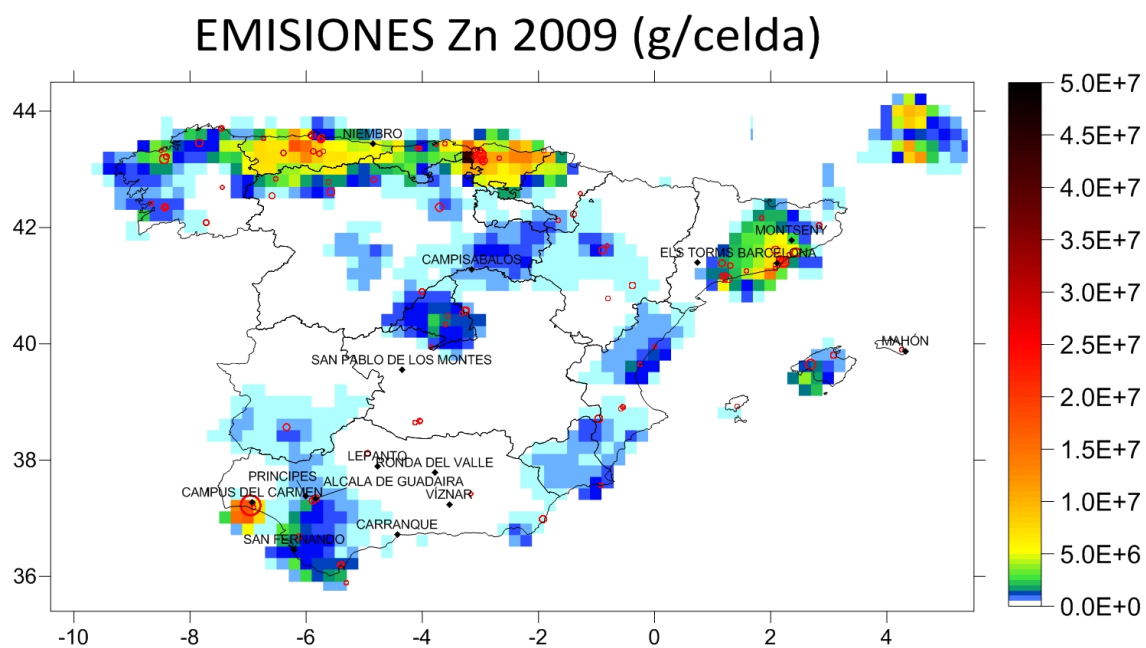


Figura 5.19. Emisiones anuales (en gramos por celda) para Zn en SP02 (superior), HU075 y HU025 (inferior izquierda), CAT075 y CAT025 (inferior derecha) con el mallado de CHIMERE, para el año 2009. Los círculos rojos representan la localización y magnitud de las fuentes de emisión del MAGRAMA.

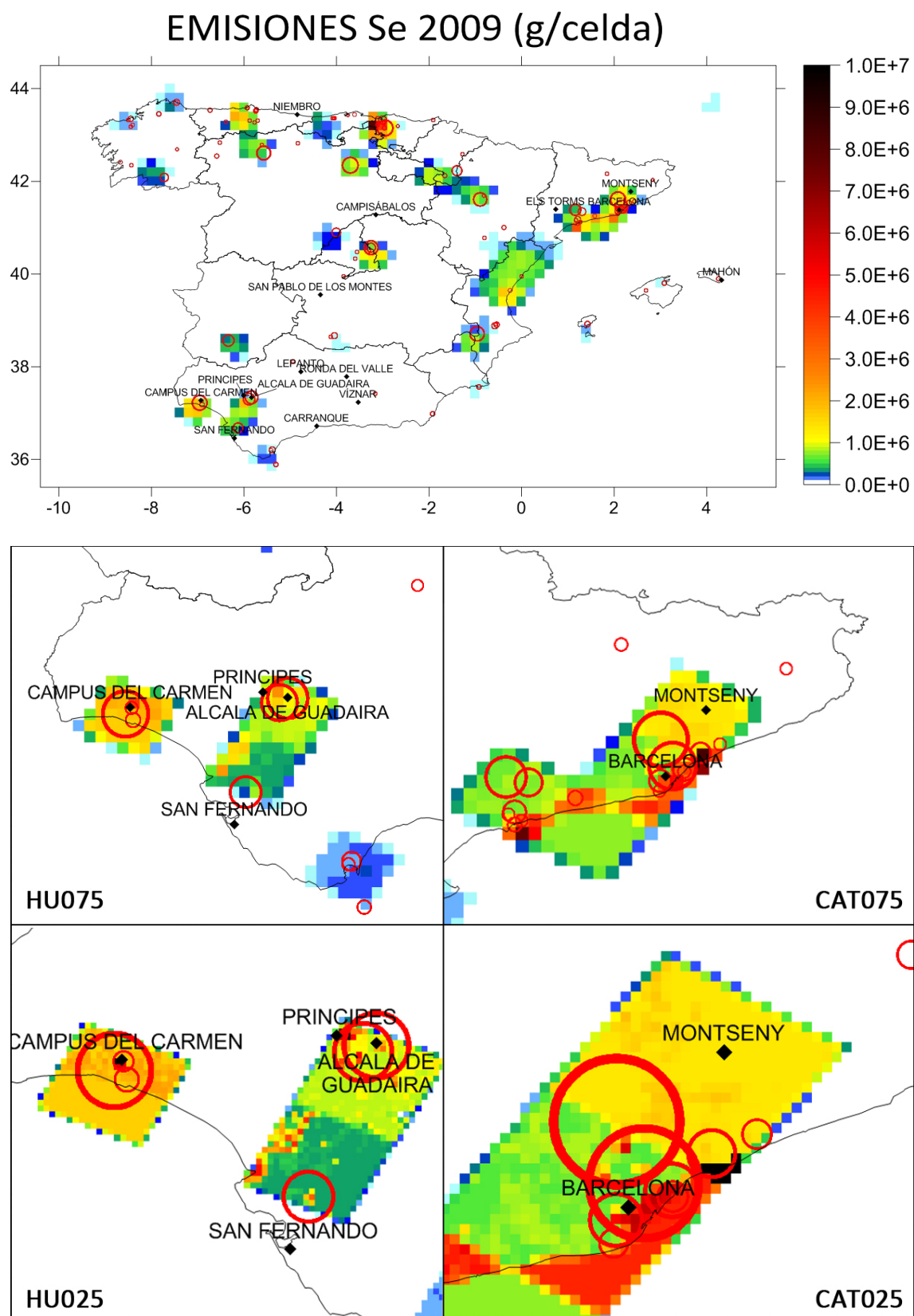


Figura 5.20. Emisiones anuales (en gramos por celda) para Se en SP02 (superior), HU075 y HU025 (inferior izquierda), CAT075 y CAT025 (inferior derecha) con el mallado de CHIMERE, para el año 2009. Los círculos rojos representan la localización y magnitud de las fuentes de emisión del MAGRAMA.

5.4 Resultados obtenidos en las distintas simulaciones ejecutadas con el modelo CHIMERE

En este apartado se presentan los resultados obtenidos para las distintas simulaciones ([B], [F+C] y [F_N+C_N]), cuyas condiciones y características fueron detalladas con anterioridad. Se han representado los mapas de concentración anual en el dominio SP02 para las distintas configuraciones del modelo, así como las diferencias entre ellos y el depósito acumulado calculado para este dominio por CHIMERE. En los mapas de concentración se han situado las estaciones de medida utilizadas con las que se ha realizado la evaluación. También se incluyen los mapas de concentración anual en los dominios CAT025 y HU025 para cada metal. Es importante destacar la importancia del Pb, Cd, As y Ni frente al resto (Cu, Cr, Zn y Se), pues los cuatro primeros se encuentran regulados en la legislación europea vigente. Como ya se indicó en el Capítulo 1, La Unión Europea incluye en su normativa (Directiva 1999/30/CE, actualizada en 2008/50/CE) un valor límite de concentración media anual para el Pb de 500 ng m⁻³, y unos valores objetivo de concentración media anual de Cd (5 ng m⁻³), As (6 ng m⁻³) y Ni (20 ng m⁻³) en la Directiva 2004/107/CE.

5.4.1 Plomo

El mapa de concentración de Pb de la simulación base [B] (Figura 5.22a) muestra unos altos niveles de concentración en el aire en zonas como Barcelona, el estrecho de Gibraltar, Bilbao o Huelva, donde se alcanzan valores de concentración media anual de hasta 80 ng m⁻³. Estas zonas también presentan niveles elevados de metal en las otras dos simulaciones, como cabría esperar, tomando protagonismo la fracción fina. Así, mientras que en Huelva los valores de Pb [F] y [F_N] en el aire superan los 40 ng m⁻³, los de Pb [C] y [C_N] apenas alcanzan los 20 ng m⁻³, algo lógico pues este contaminante se presentaba principalmente como partícula fina. El modelo muestra que en ninguna zona se supera el valor límite fijado por la UE de 500 ng m⁻³ de concentración media anual. Los mapas de diferencias de concentración entre la simulación [B] y la [F+C] (Figura 5.23) muestran valores negativos en todo el dominio, lo que implica que el tratamiento del Pb como dos especies de tamaños diferenciados ha provocado la disminución de hasta 25 ng m⁻³ de los niveles en el aire de este contaminante en algunas zonas como el Estrecho de Gibraltar o Bilbao. Este hecho está relacionado con el aumento del depósito en las regiones más contaminadas, con valores que superan los 5 mg m⁻² de Pb depositados en la citada zona del Estrecho de Gibraltar (Figura 5.24). Por el contrario, el mapa de diferencias de [F_N+C_N] – [B] no presenta un comportamiento tan homogéneo como el anterior, sino que contiene zonas positivas que ocupan la mayor parte del dominio, y zonas

negativas, localizadas precisamente en los puntos más conflictivos del país, donde el modelo ha simulado un depósito mayor. La Figura 5.21 extraída del Curso de Modelización de la Contaminación Atmosférica (CIEMAT, 2003) muestra la curva de la velocidad de depósito seco que afecta a las partículas de distintos tamaños. Esta curva, que representa la formulación de Zhang et al. (2001), muestra un mínimo de velocidad en las partículas de diámetro comprendido entre 1 y 2.5 μm , subiendo bruscamente después. En la simulación [B] todos los metales eran considerados como partículas finas (de diámetro inferior a 2.5 μm), por lo que su velocidad de depósito era de aproximadamente 0.1 cm s^{-1} ; por el contrario, en las simulaciones [F+C] y [F_N+C_N] se realizó la división por tamaños, lo que llevó a tratar los metales como partículas finas (con las dimensiones citadas) y partículas gruesas, de diámetro superior a 2.5 μm . Estas partículas más grandes tienen una velocidad de depósito mayor (de hasta 5 cm s^{-1}), lo que explica los valores más altos de Pb depositado en estas dos simulaciones. Por otro lado, y analizando los mapas de concentración anual de este contaminante en sus fracciones gruesas [C] y [C_N], puede verse cómo la localización de los niveles altos de Pb coincide exactamente con las zonas de mayor depósito, y con las regiones donde se observan cambios bruscos de positivos a negativos en los mapas de diferencias.

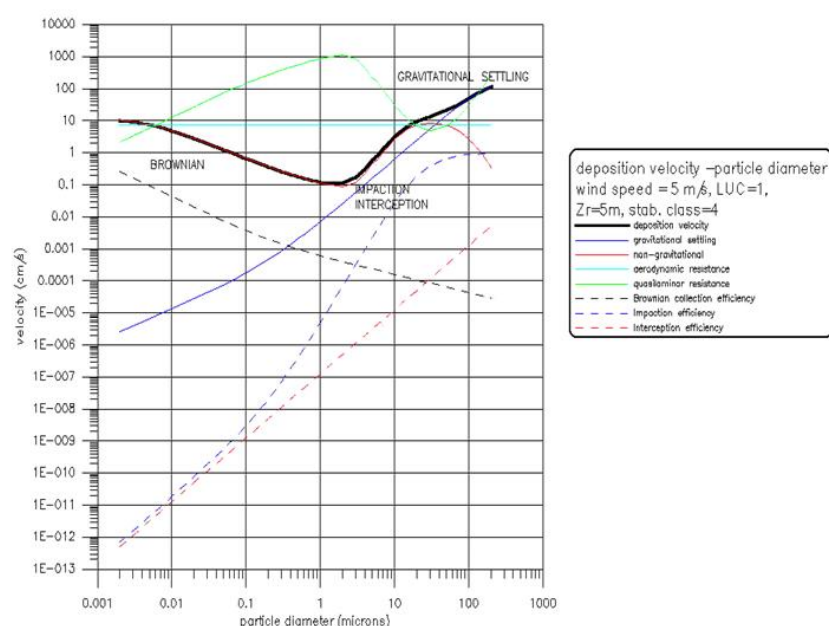
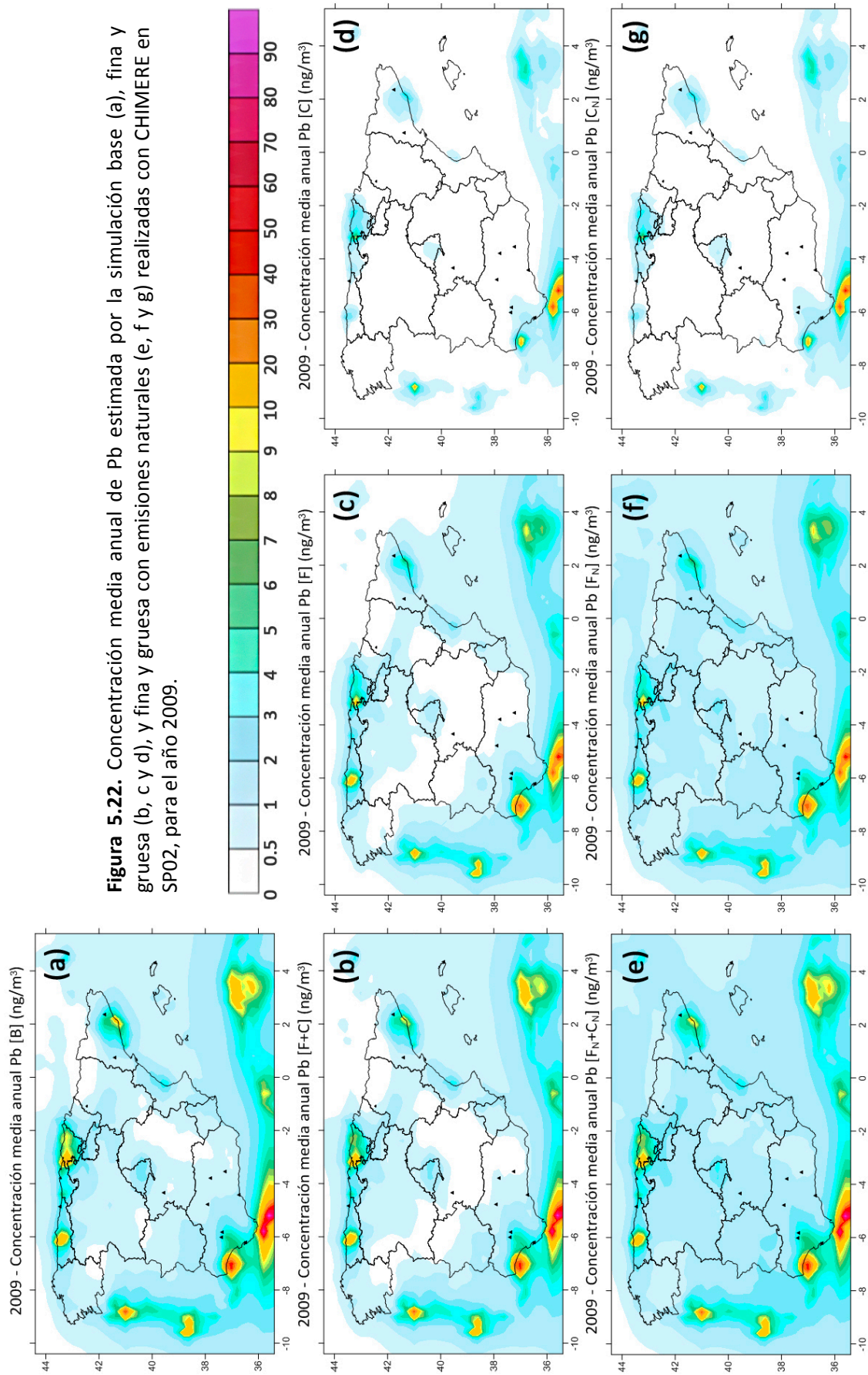


Figura 5.21. Velocidad de depósito (línea negra oscura) para diferentes tamaños de partículas. Extraída del Curso de Modelización de la Contaminación Atmosférica: Modelos de dispersión (III). Fernando Martín, CIEMAT 2003.



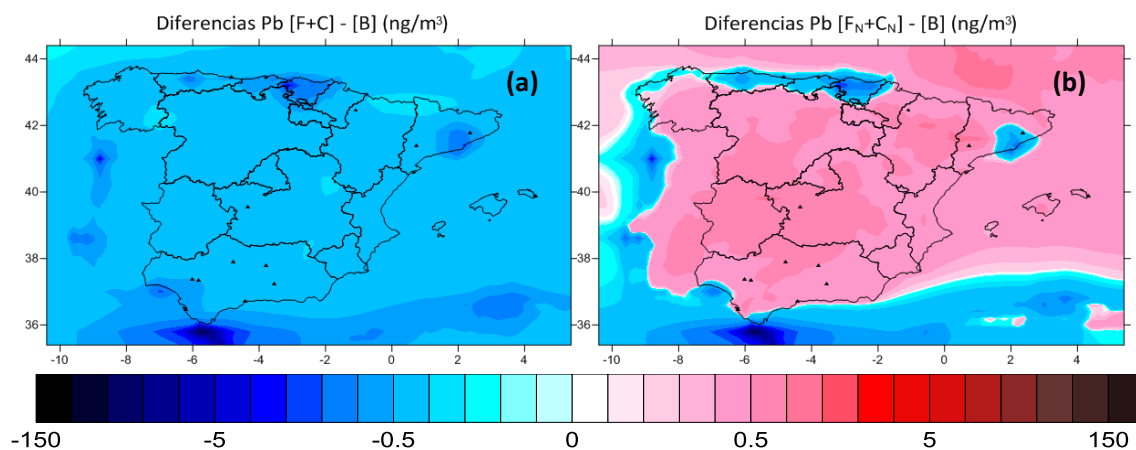


Figura 5.23. Diferencias de concentración entre simulaciones realizadas con CHIMERE para Pb en SP02.

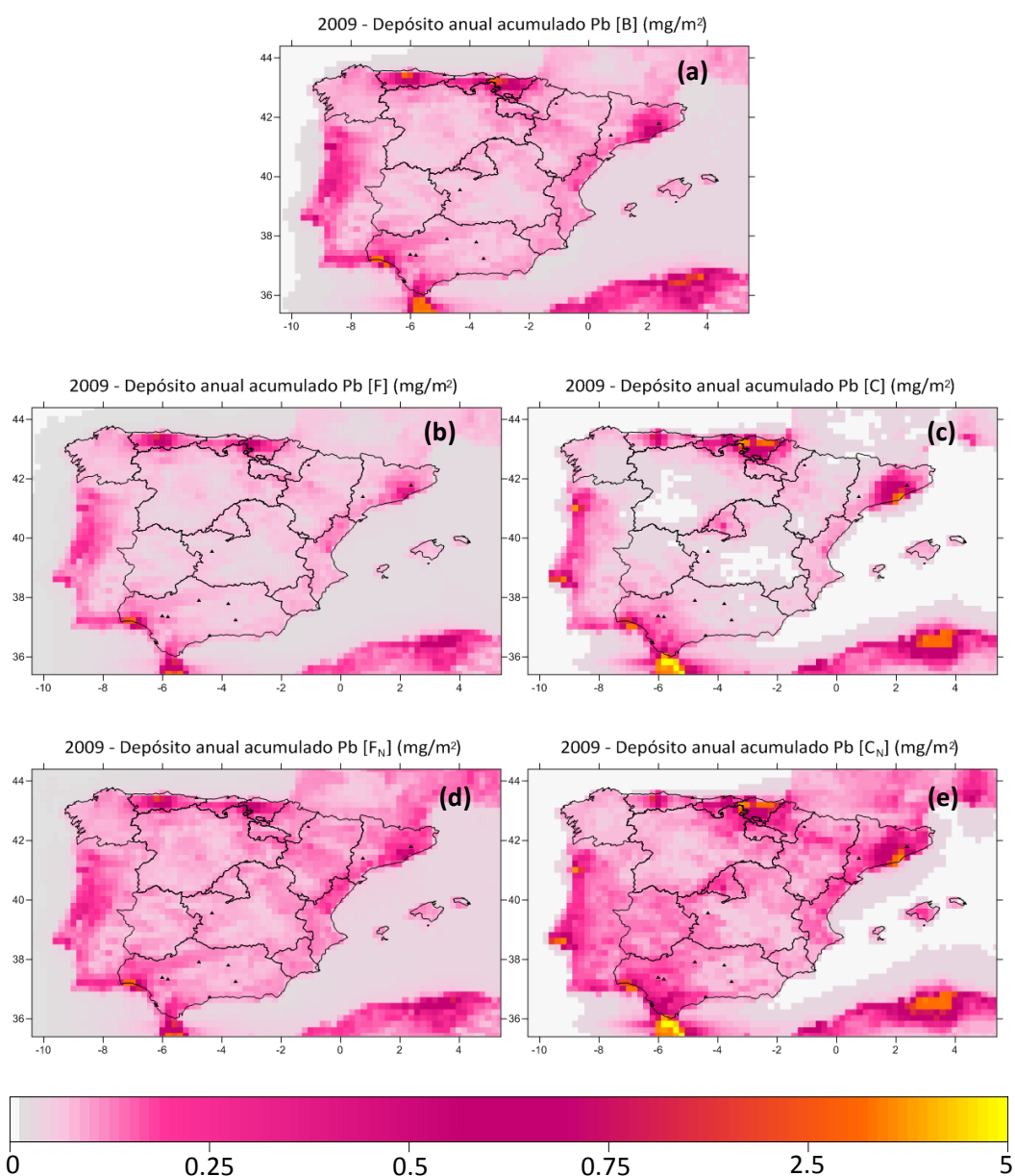


Figura 5.24. Depósito acumulado de Pb estimado por CHIMERE en la simulación base (a), fina y gruesa (b y c), y fina y gruesa con emisiones naturales (d y e) en SP02, para el año 2009.

Respecto a las simulaciones realizadas a alta resolución (en CAT025 y HU025), se han representado también los mapas de concentración media anual de Pb (Figura 5.25); estos mapas muestran máximos localizados al noreste de la estación de Barcelona y en la estación de Campus del Carmen, alcanzándose valores de hasta 50 ng m^{-3} . Observando las fracciones fina y gruesa de las simulaciones con y sin emisiones naturales, se deduce que mientras que las diferencias entre $[C]$ y $[C_N]$ son inapreciables, entre $[F]$ y $[F_N]$ la concentración cambia, siendo ligeramente mayor en esta última.

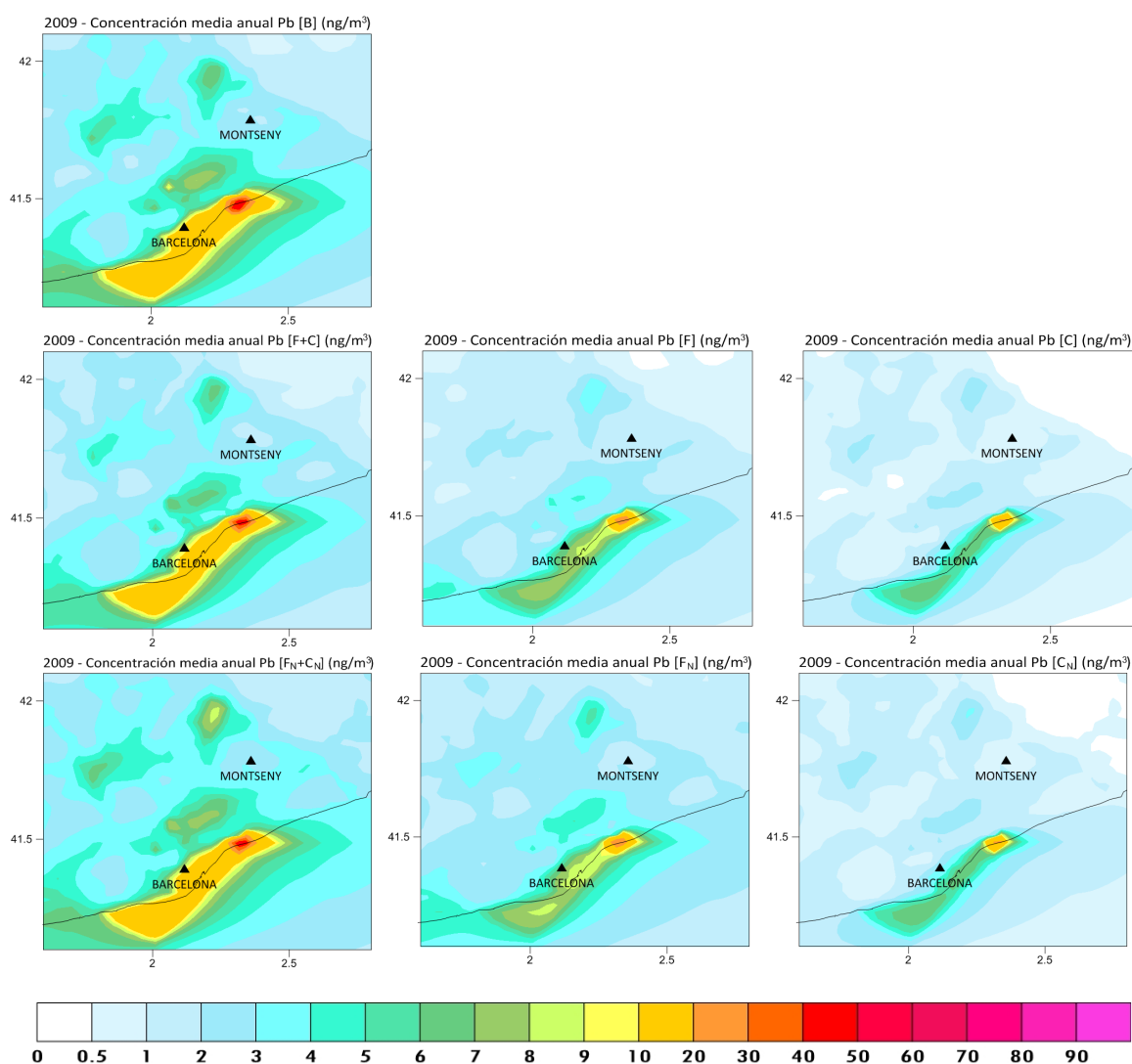


Figura 5.25a. Concentración media anual de Pb estimada por CHIMERE en las distintas simulaciones ejecutadas ([B], [F+C] y [F_N+C_N]) en CAT025 para el año 2009.

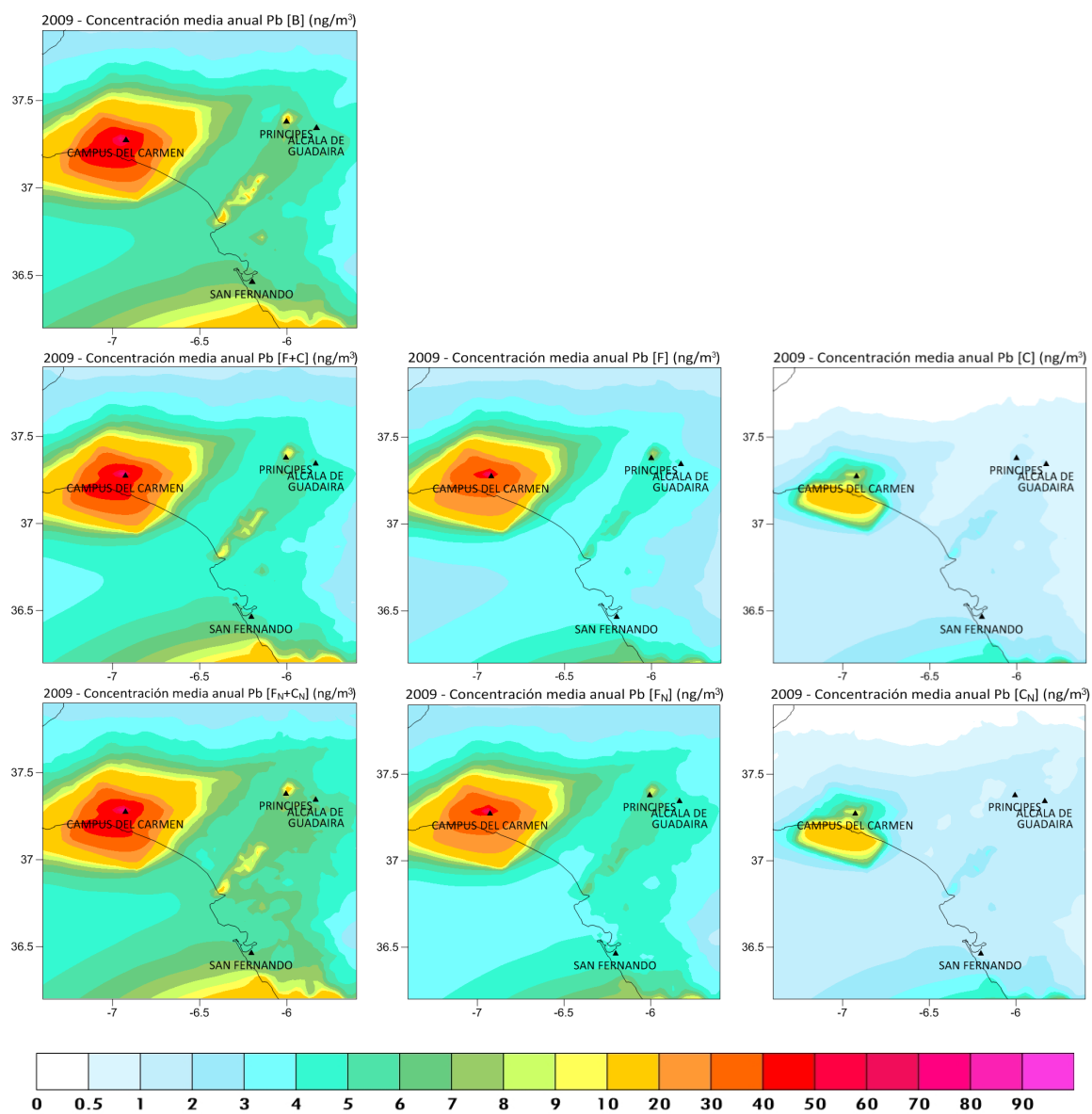


Figura 5.25b. Concentración media anual de Pb estimada por CHIMERE en las distintas simulaciones ejecutadas ([B], [F+C] y [F_N+C_N]) en HU025 para el año 2009.

5.4.2 Cadmio

Los niveles de Cd en el aire son mucho más bajos que los de Pb, de hasta dos órdenes de magnitud inferiores. Sin embargo, tal y como puede verse en el mapa de concentración de SP02 de la Figura 5.26, las regiones en las que adquiere importancia son prácticamente las mismas, a excepción del máximo pronunciado de Pb estimado por el modelo en el estrecho de Gibraltar. Según CHIMERE, no se llega a alcanzar el valor objetivo de 5 ng m^{-3} de concentración media anual fijado en la Directiva 2004/107/CE. En las simulaciones [F+C] y [F_N+C_N] (Figura 5.26) se observa cómo el Cd en su fracción fina adquiere más importancia que la fracción gruesa, algo esperado dada la distribución de tamaños implementada en el modelo. Si se comparan, además, dichas dos simulaciones entre ellas se aprecia un ligero aumento de la concentración de este contaminante cuando son consideradas las emisiones naturales provenientes de la resuspensión de polvo. Los mapas de diferencias muestran que en las zonas con altos niveles de contaminación del país (oeste de Andalucía, Cataluña y toda la costa norte), la simulación [B] arrojaba mayores valores de concentración que [F+C] y [F_N+C_N]; estas zonas también coinciden con las de mayor depósito, lo que explica que los niveles en el aire hayan disminuido. Los mapas de depósito (Figura 5.28) muestran también que éste es mayor para la fracción gruesa, fenómeno que se debe a la curva de velocidad de depósito (Figura 5.21), tal y como se ha explicado para el caso del Pb.

En los mapas de concentración anual de Cd en los dominios CAT025 y HU025 (Figura 5.29), se observa que los valores de Cd son mucho más elevados en la zona de Huelva (tal y como sucedía en SP02), donde se superan los 2.5 ng m^{-3} , que en el resto de regiones simuladas, en las que predominan los colores verdes ($\sim 0.3 \text{ ng m}^{-3}$) y azules ($\sim 0.05 - 0.1 \text{ ng m}^{-3}$). En este caso, las cuatro simulaciones ([C], [F], [C_N] y [F_N]) han proporcionado resultados muy similares en el dominio catalán; en el dominio andaluz, por el contrario, sí existen diferencias, habiendo obtenido valores mayores para las fracciones finas.

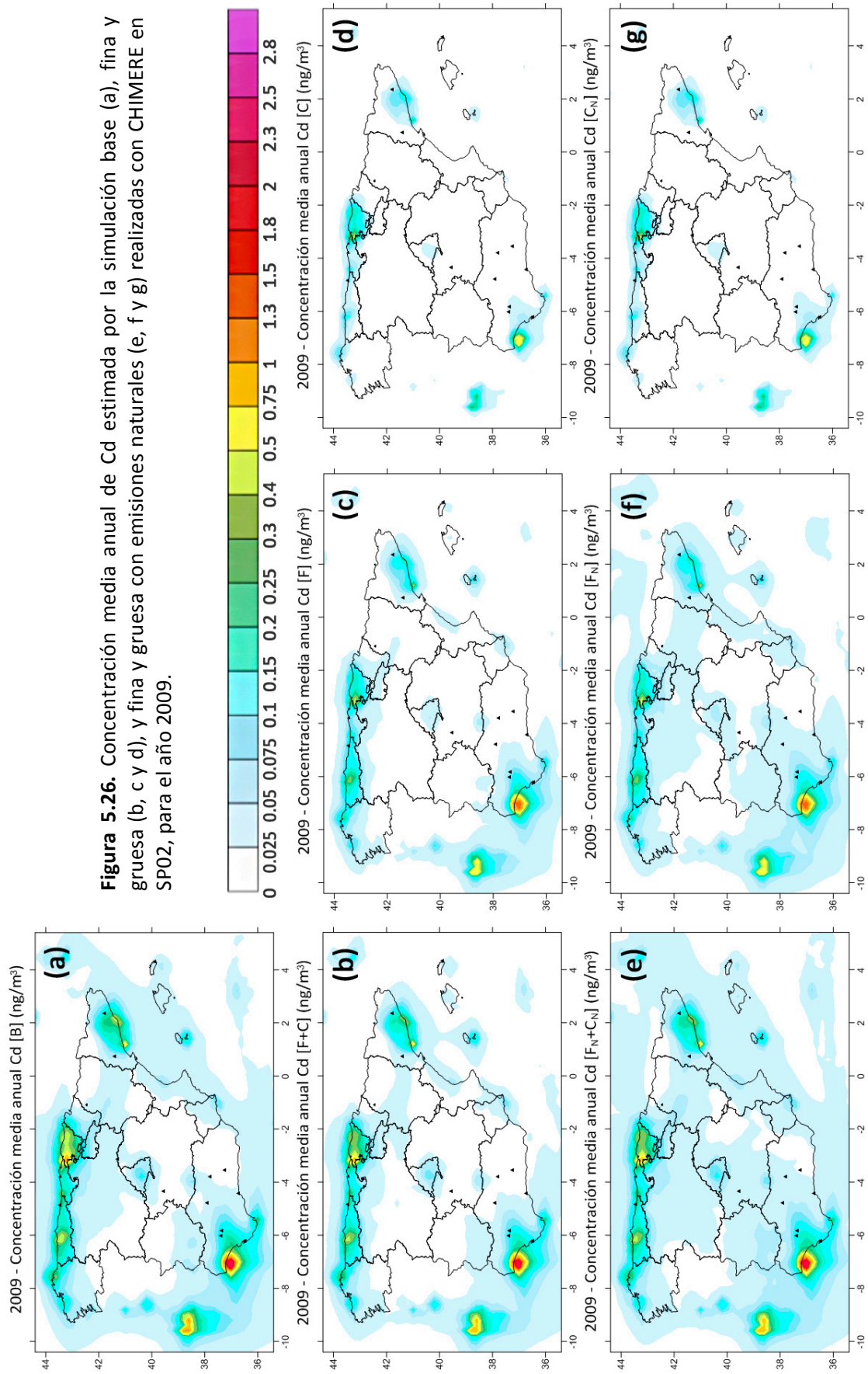


Figura 5.26. Concentración media anual de Cd estimada por la simulación base (a), fina y gruesa (b, c y d), y fina y gruesa con emisiones naturales (e, f y g) realizadas con CHIMERE en SP02, para el año 2009.

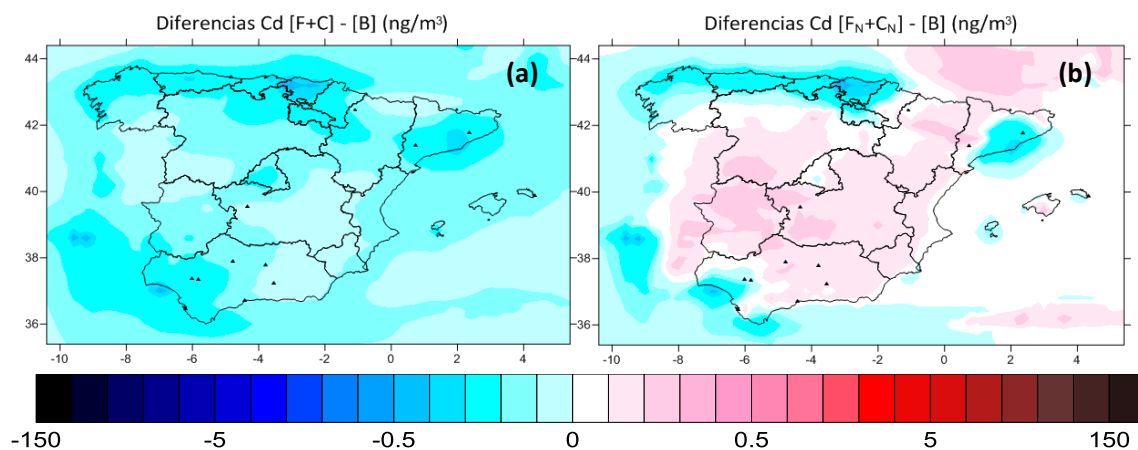


Figura 5.27. Diferencias de concentración entre simulaciones realizadas con CHIMERE para Cd en SP02.

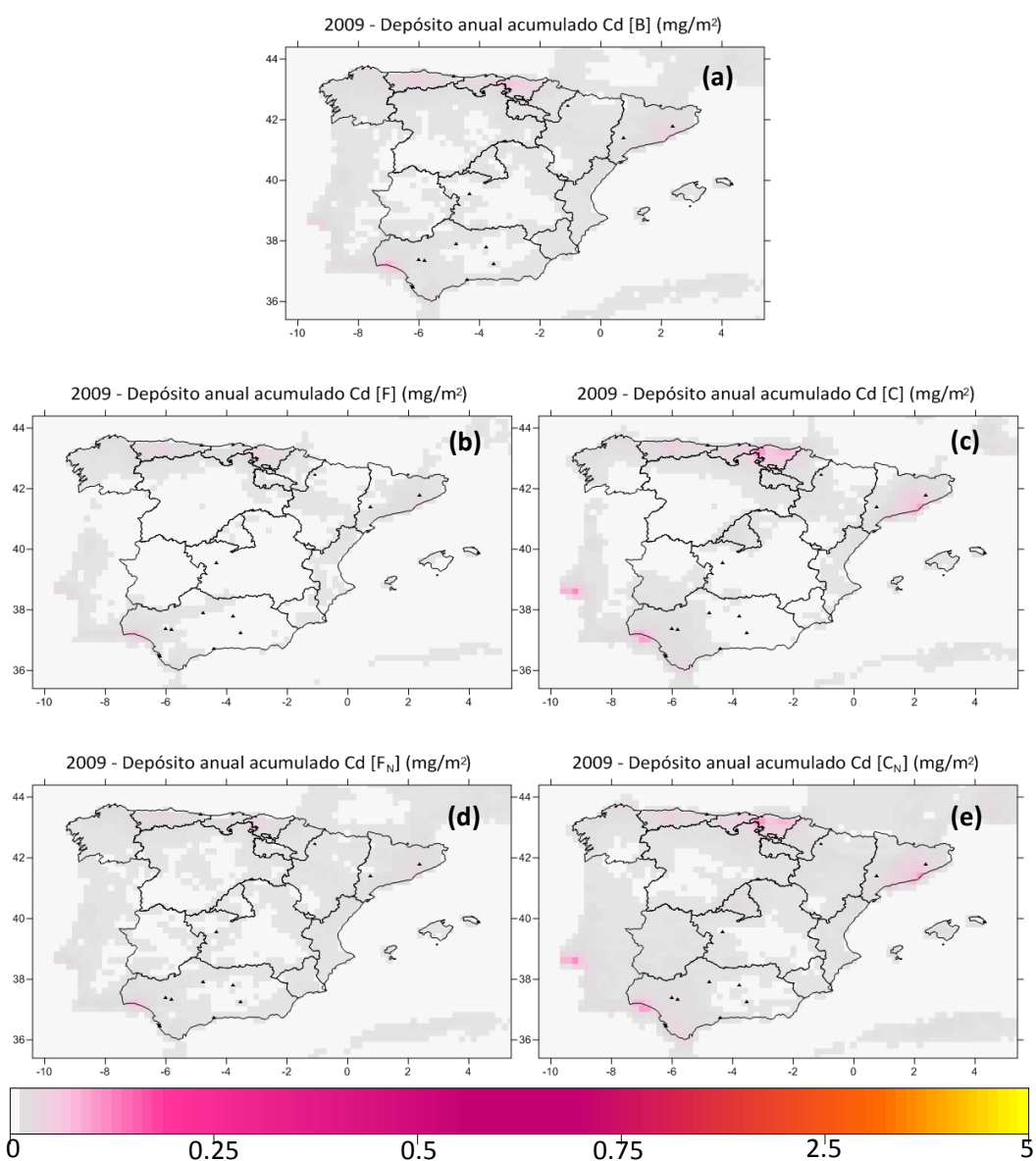


Figura 5.28. Depósito acumulado de Cd estimado por CHIMERE en la simulación base (a), fina y gruesa (b y c), y fina y gruesa con emisiones naturales (d y e) en SP02, para el año 2009.

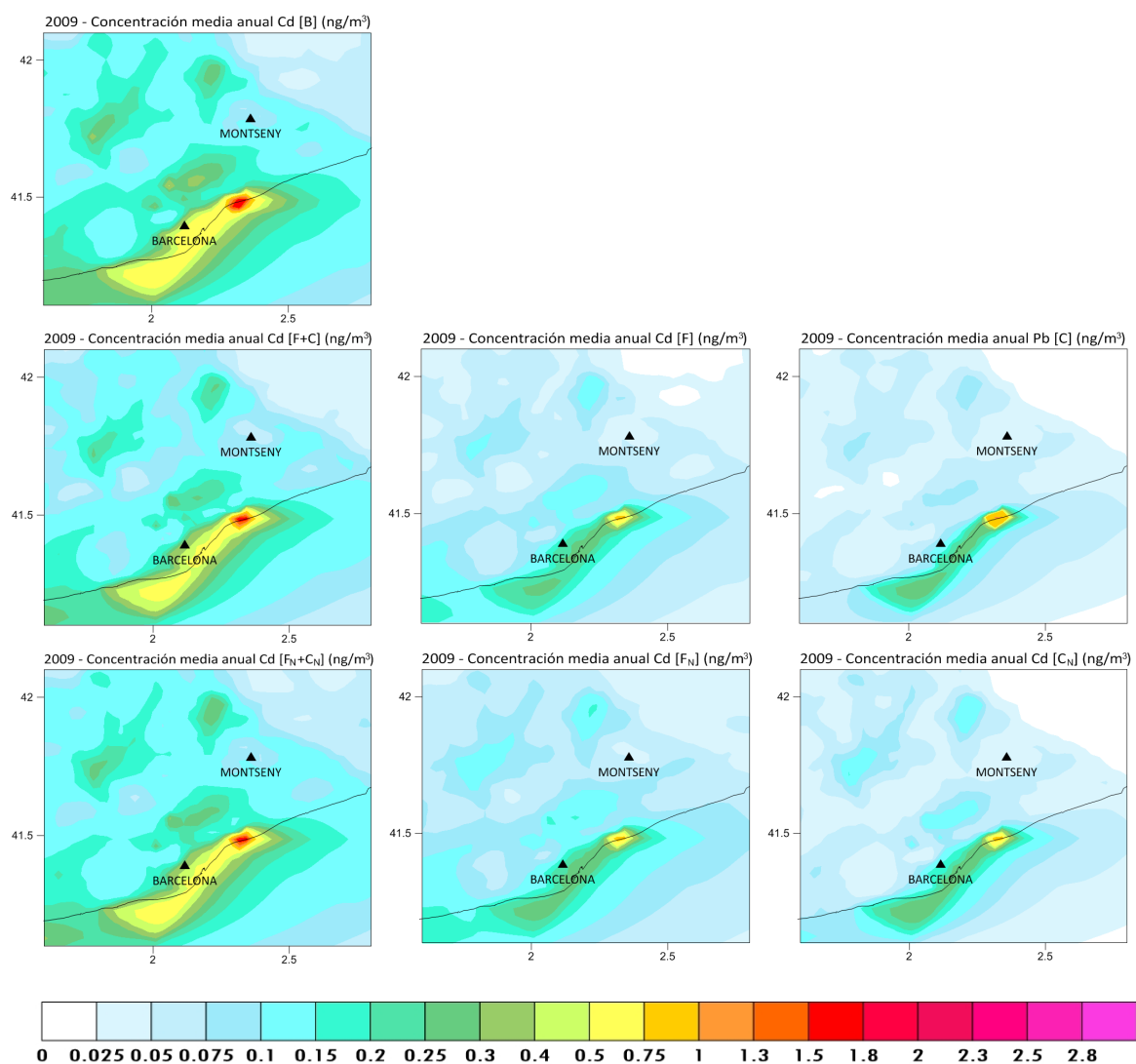


Figura 5.29a. Concentración media anual de Cd estimada por CHIMERE en las distintas simulaciones ejecutadas ([B], [F+C] y [F_N+C_N]) en CAT025 para el año 2009.

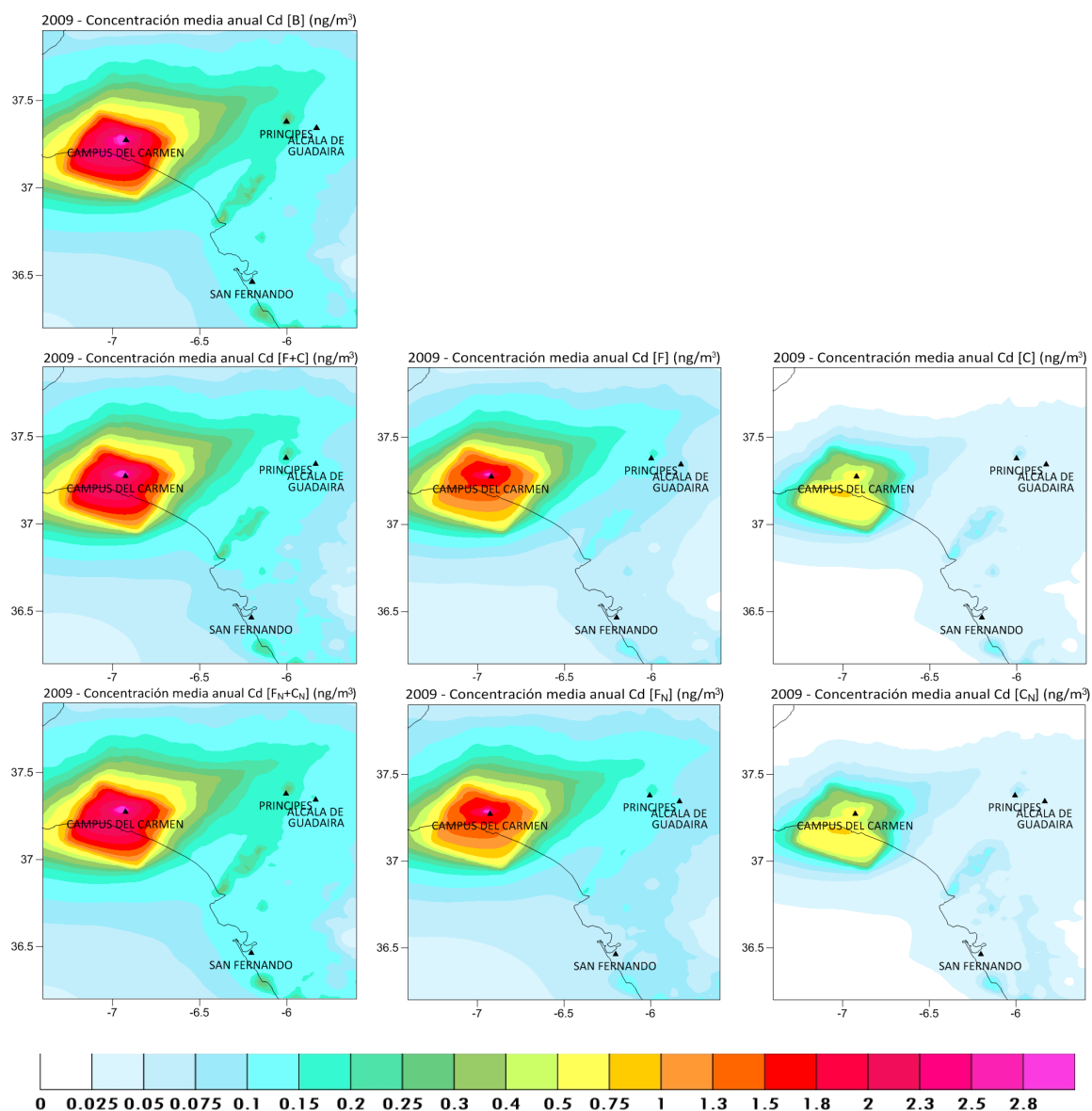


Figura 5.29b. Concentración media anual de Cd estimada por CHIMERE en las distintas simulaciones ejecutadas ([B], [F+C] y [F_N+C_N]) en HU025 para el año 2009.

5.4.3 Arsénico

El As es uno de los metales en los que mejor se aprecia la contribución de las emisiones naturales. Los niveles de concentración normales por emisiones antropogénicas no abarcan valores tan altos como en el caso del Pb, y además el contenido de As en suelo no es tan bajo como en el caso del Cd, de forma que la unión de ambos factores conduce a la importante contribución natural al total de As. Tal y como se vio en la Figura 5.13, la mayor fuente de emisión de este contaminante se localiza en la zona industrial de Huelva. Mientras que en el resto de España apenas se superan los 0.2 ng m^{-3} (según [B]), en Huelva se llegan a alcanzar los 10 ng m^{-3} (Figura 5.30), superando de forma significativa el valor objetivo de 6 ng m^{-3} de media anual fijado por la UE. Como se verá, esta superación queda confirmada por algunas estaciones de la zona. El mapa de concentración anual de As de la simulación $[F_N+C_N]$ muestra un aumento considerable de los niveles de este metal en el aire, sobre todo en su fracción fina, donde en prácticamente la totalidad del dominio español hay niveles de As superiores a 0.2 ng m^{-3} , algo que no se observaba en la simulación base. Teniendo en cuenta el mapa de flujo anual de polvo del Anexo F, son esperables unos valores mayores de As para esta simulación $[F_N+C_N]$ en la zona suroeste del país y en la región situada al sur de los Pirineos, comparado con el resto de áreas del dominio donde el flujo de polvo era menor. El mapa de diferencias $[F_N+C_N] - [B]$ (Figura 5.31b) muestra valores positivos en todo el país, a excepción de la zona de Huelva, donde los valores son negativos. En esta zona, la disminución de concentración en aire debido al depósito de As supera el aumento que debiera producir la consideración de emisiones naturales (los mapas muestran a Huelva como prácticamente la única zona destacable con alta concentración y alto depósito de As [C]).

En las figuras de los dominios a alta resolución también se observa que el As alcanza valores muy altos de concentración en el aire en la zona de Huelva, con niveles de hasta 10 ng m^{-3} de As total en la simulación base (Figura 5.33). Los mapas de concentración media anual de las simulaciones $[F]$, $[C]$, $[F_N]$ y $[C_N]$ del dominio HU025 presentan niveles de As similares, con máximos de aproximadamente 5 ng m^{-3} en puntos cercanos a la estación de Campus del Carmen. No obstante, se aprecia un aumento de la concentración en $[F_N]$ y $[C_N]$, tanto en dicho dominio como en el catalán, donde los niveles de As apenas superan los 0.5 ng m^{-3} .

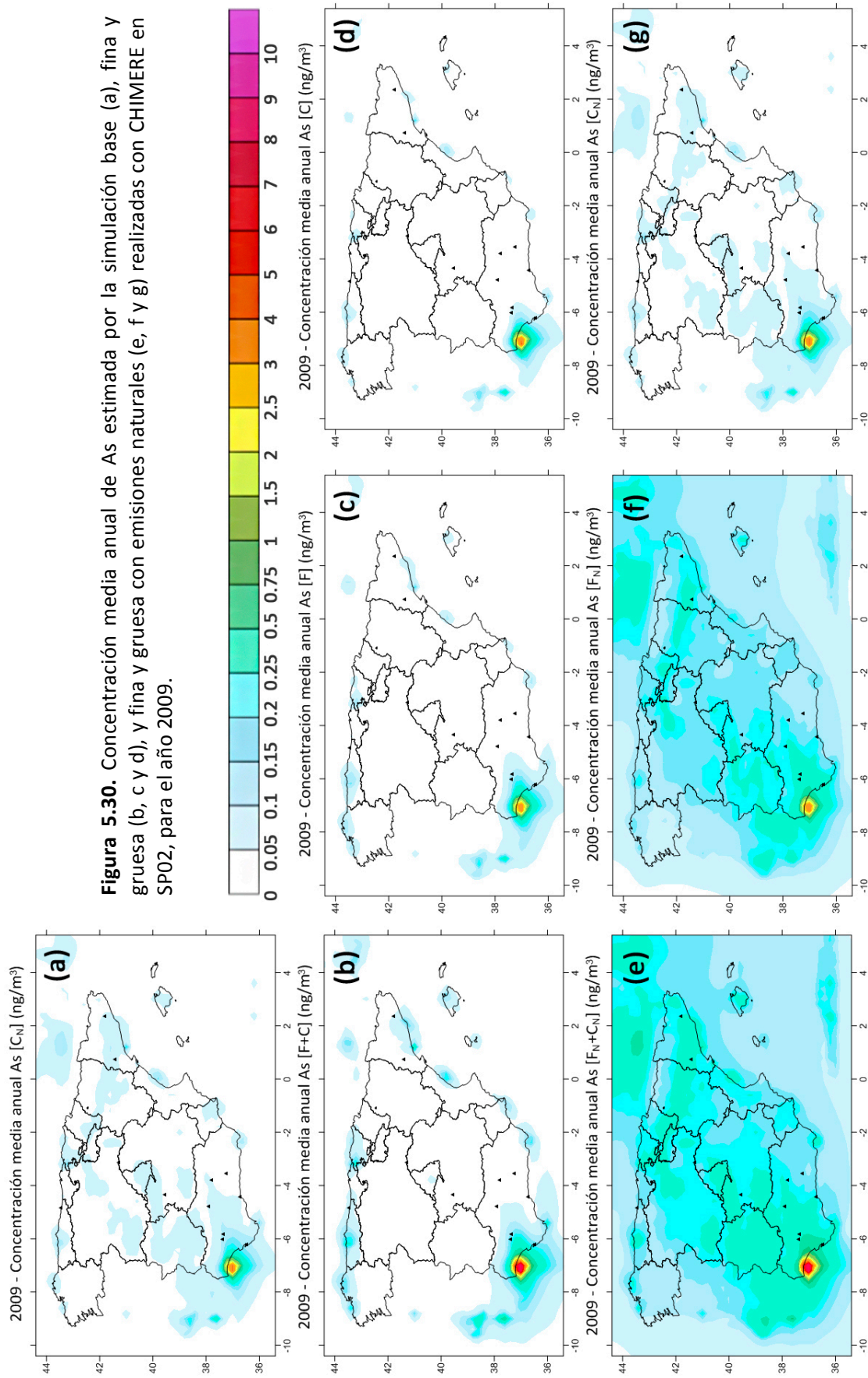


Figura 5.30. Concentración media anual de As estimada por la simulación base (a), fina y gruesa (b, c y d), y fina y gruesa con emisiones naturales (e, f y g) realizadas con CHIMERE en SP02, para el año 2009.

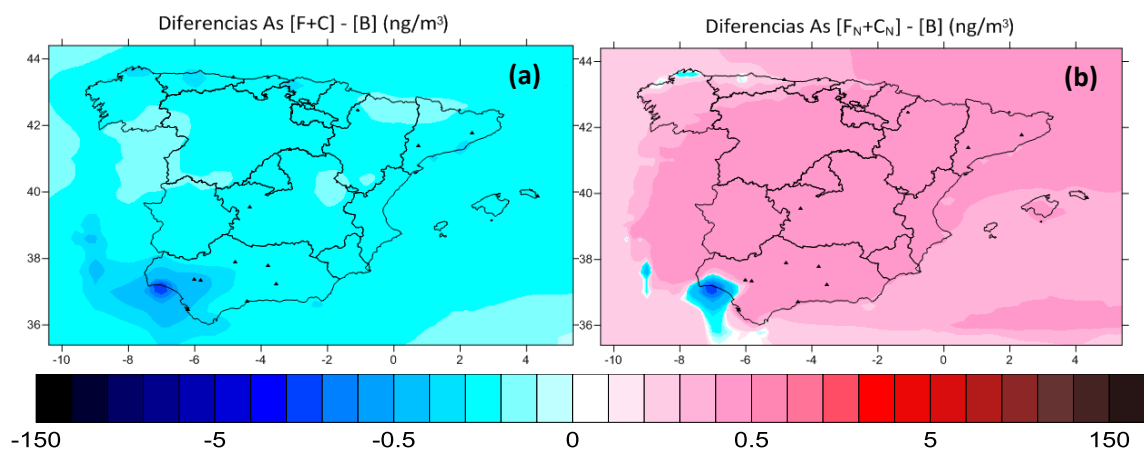


Figura 5.31. Diferencias de concentración entre simulaciones realizadas con CHIMERE para As en

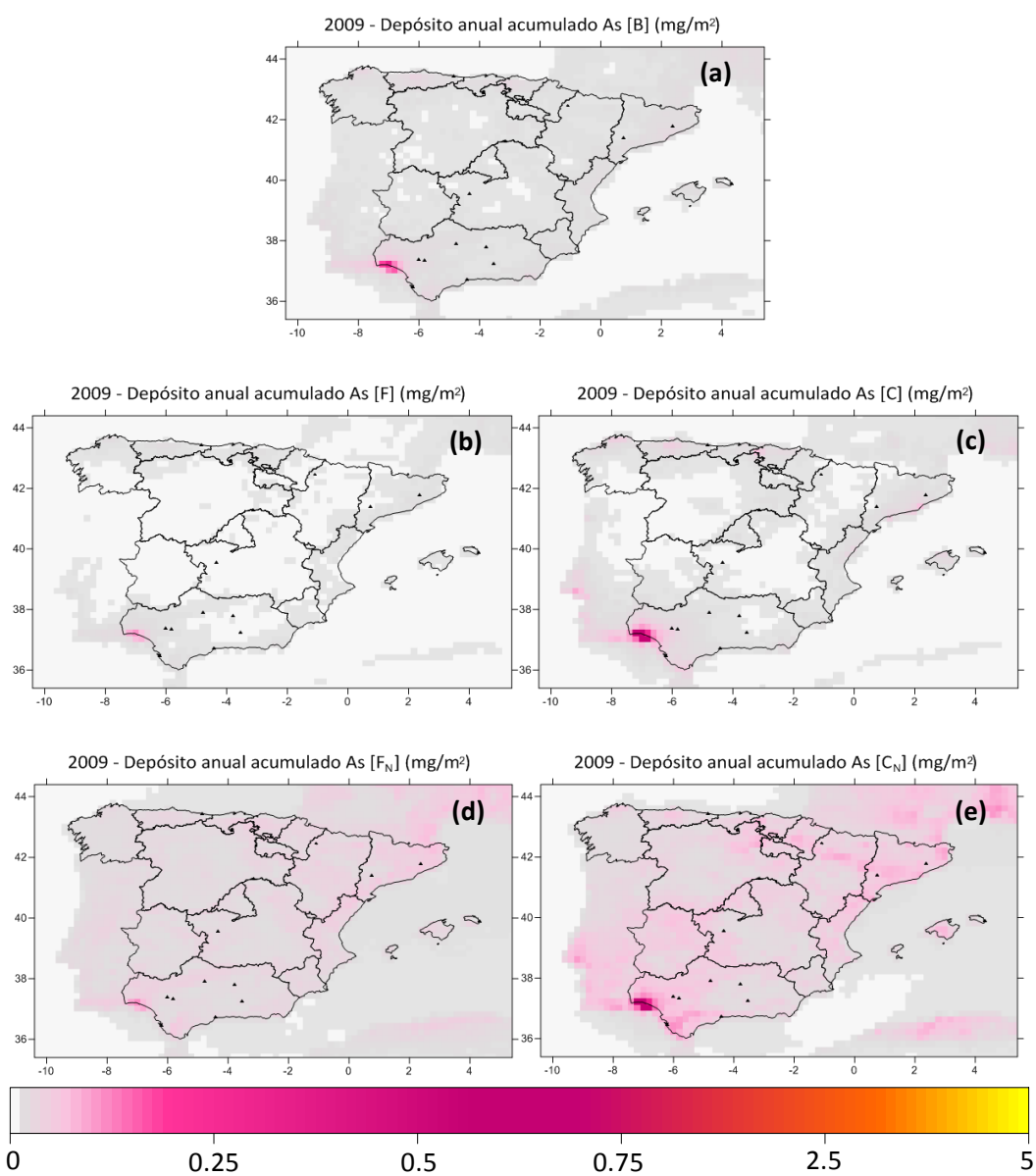


Figura 5.32. Depósito acumulado de As estimado por CHIMERE en la simulación base (a), fina y gruesa (b y c), y fina y gruesa con emisiones naturales (d y e) en SP02, para el año 2009.

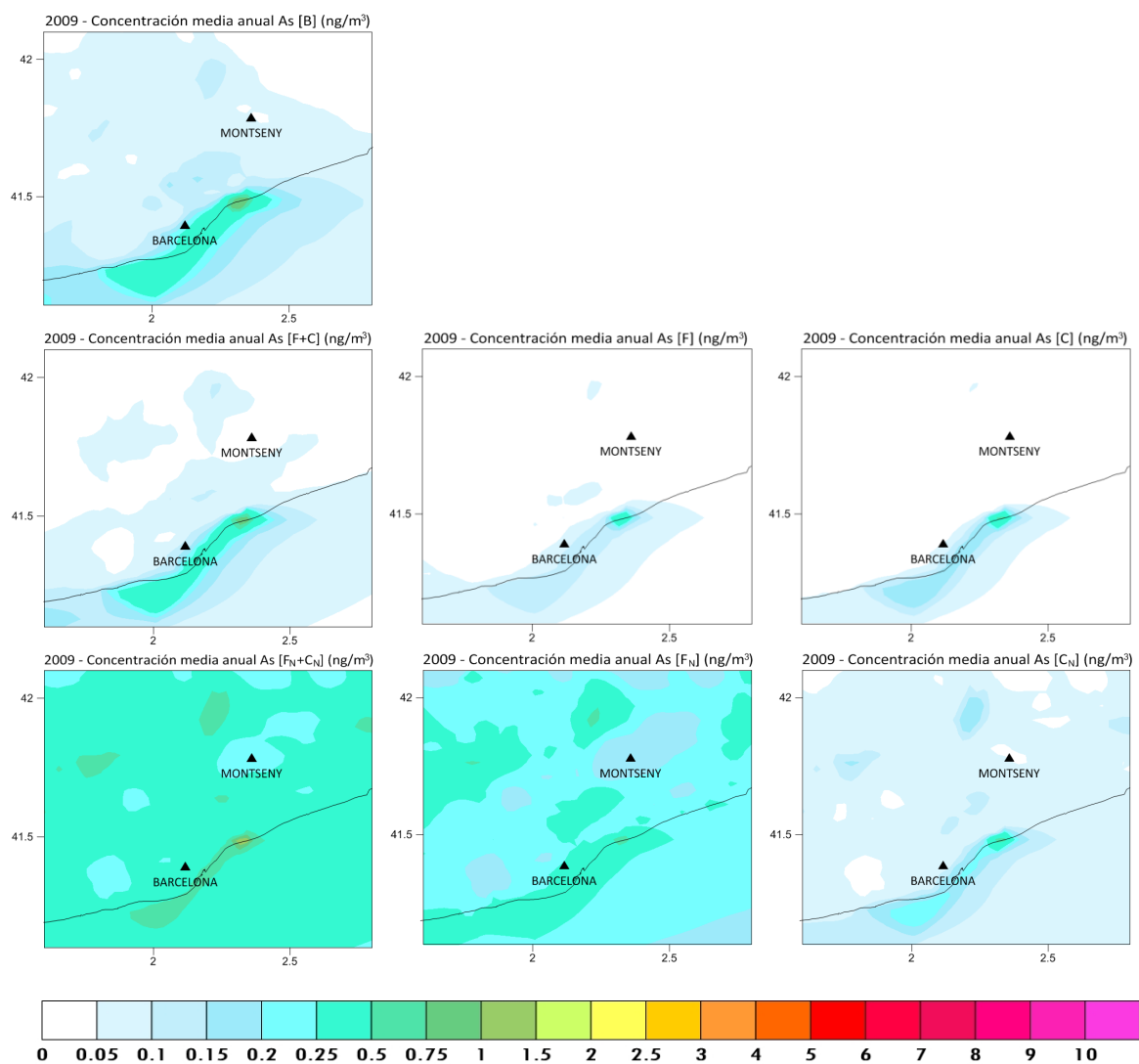


Figura 5.33a. Concentración media anual de As estimada por CHIMERE en las distintas simulaciones ejecutadas ([B], [F+C] y [F_N+C_N]) en CAT025 para el año 2009.

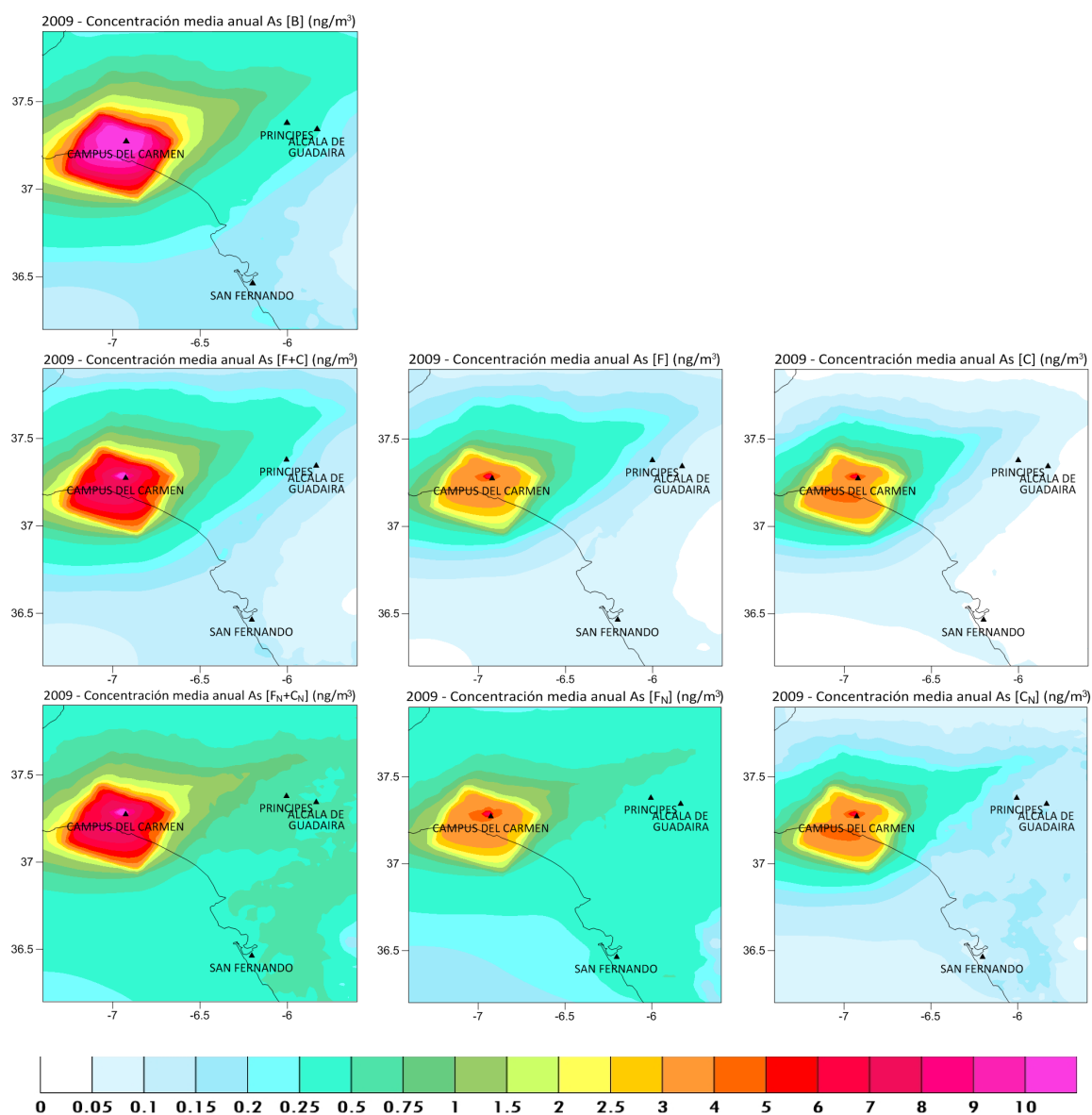


Figura 5.33b. Concentración media anual de As estimada por CHIMERE en las distintas simulaciones ejecutadas ([B], [F+C] y [F_N+C_N]) en HU025 para el año 2009.

5.4.4 Níquel

Los mapas de concentración anual de Ni (Figura 5.34) muestran zonas aisladas con altos niveles de contaminación situadas a lo largo de toda la costa de la península: Barcelona, Tarragona, Formentera, Palma de Mallorca, Castellón, Murcia, Cádiz, Huelva, A Coruña, Viveiro (Lugo) Oviedo y Bilbao. La simulación [B] contiene valores de hasta 30 ng m^{-3} en algunas de estas regiones, como son Huelva, Castellón o Tarragona. La Unión Europea establece en la Directiva 2004/107/CE un valor objetivo para Ni de 20 ng m^{-3} de concentración media anual, de modo que este valor es sobrepasado de forma significativa en todas estas regiones. Más adelante se verá, con ayuda de las observaciones registradas en estaciones de Huelva, que esta superación calculada por el modelo no es real; en Castellón y Tarragona no será posible contrastar estos valores, pues no existen datos en estaciones de medida en esa zona. Los mapas de las simulaciones [F+C] y $[F_N+C_N]$ muestran las diferencias entre la parte fina y la gruesa, adquiriendo mayor importancia a las partículas de menor tamaño, y con valores mayores en el montaje que incluía la resuspensión de Ni en forma de partículas de polvo como fuente de emisión natural. En los mapas de diferencias (Figura 5.35) se observa que la consideración del metal como dos especies ha causado la disminución de concentración total con respecto a la simulación base con una única especie, dando como resultado valores negativos. Esto se produce, como ya se ha mencionado, a causa de la mayor velocidad de depósito de las partículas gruesas (Figura 5.21), disminuyendo la concentración en el aire. Por el contrario, la diferencia entre $[F_N+C_N]$ y [B] arroja valores positivos en la mayor parte del dominio, a excepción de los puntos arriba descritos en los que existía una alta contaminación por Ni. El aumento en las emisiones logra incrementar considerablemente los niveles en la atmósfera, consiguiendo incluso superar al pronunciado depósito de las partículas gruesas. No obstante, en estos puntos con alta concentración de Ni este depósito sigue siendo lo suficientemente elevado como para que el aumento de concentración producido por las emisiones naturales no sea suficiente, dando lugar a las diferencias negativas que aparecen en el mapa.

Los mapas de la simulación base del Ni de los dominios a alta resolución (Figura 5.37) presentan, de igual forma, niveles hasta 30 ng m^{-3} de media anual de este contaminante en el aire en los alrededores de Huelva, y de hasta 15 ng m^{-3} en toda la costa alrededor de Barcelona. En este caso, las fracciones finas [F] y $[F_N]$ son mayores que [C] y $[C_N]$, respectivamente, tanto en HU025 como en CAT025.

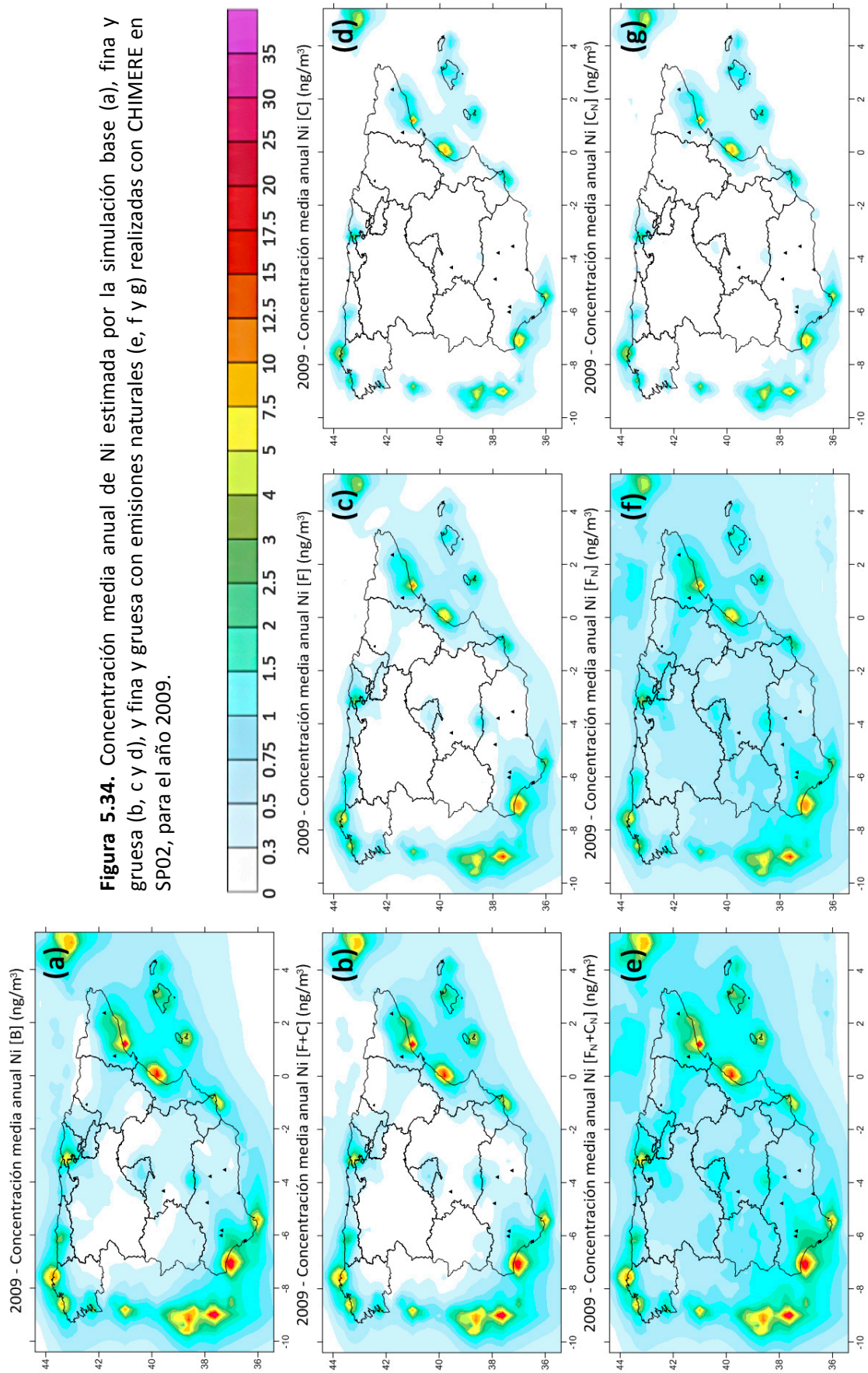


Figura 5.34. Concentración media anual de Ni estimada por la simulación base (a), fina y gruesa (b, c y d), y fina y gruesa con emisiones naturales (e, f y g) realizadas con CHIMERE en SP02, para el año 2009.

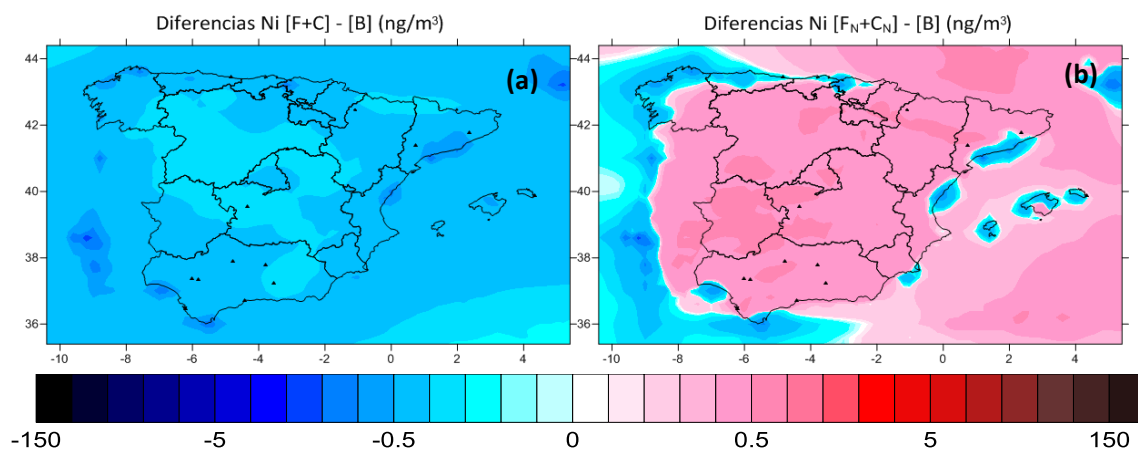


Figura 5.35. Diferencias de concentración entre simulaciones realizadas con CHIMERE para Ni en SP02.

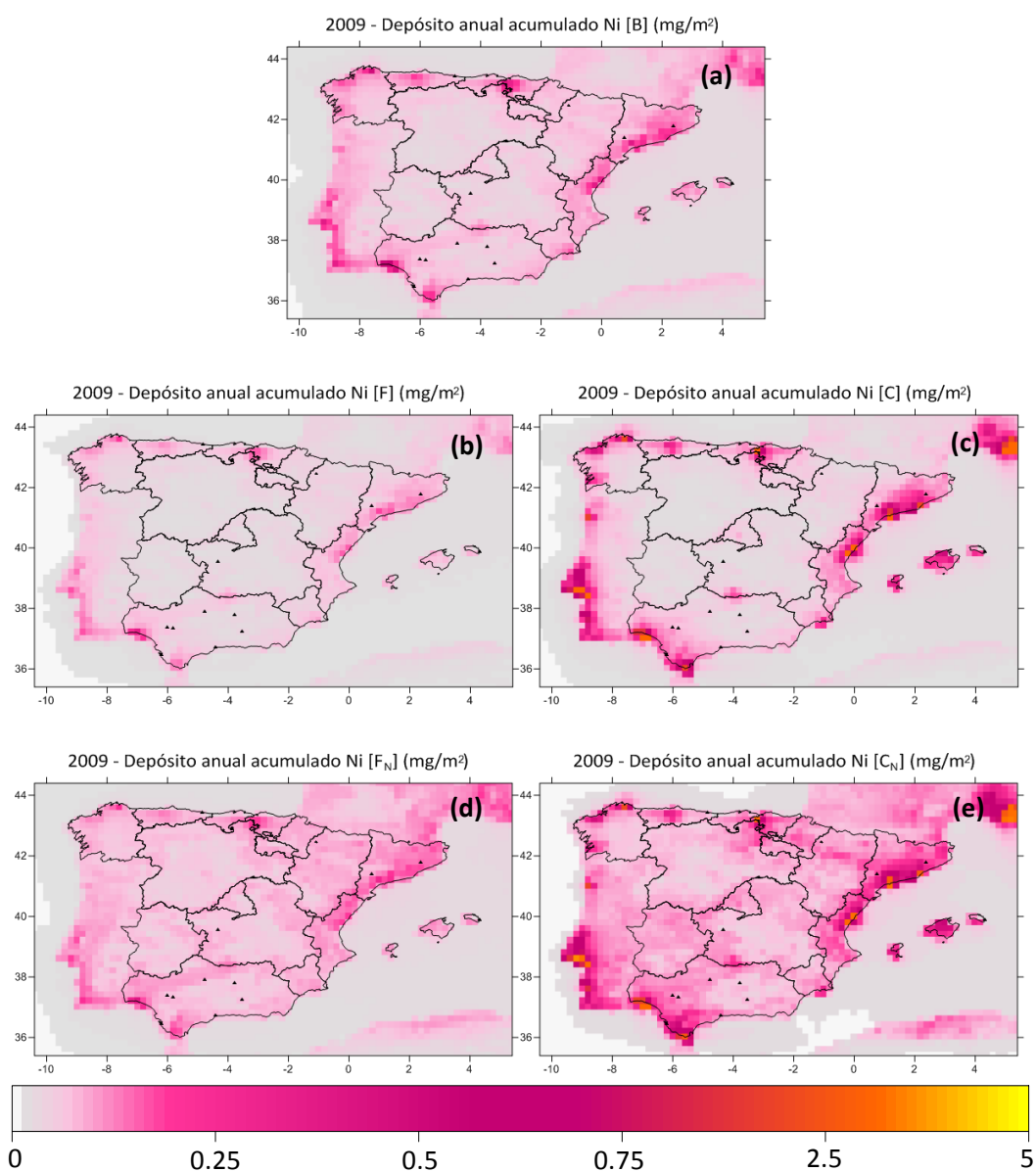


Figura 5.36. Depósito acumulado de Ni estimado por CHIMERE en la simulación base (a), fina y gruesa (b y c), y fina y gruesa con emisiones naturales (d y e) en SP02, para el año 2009.

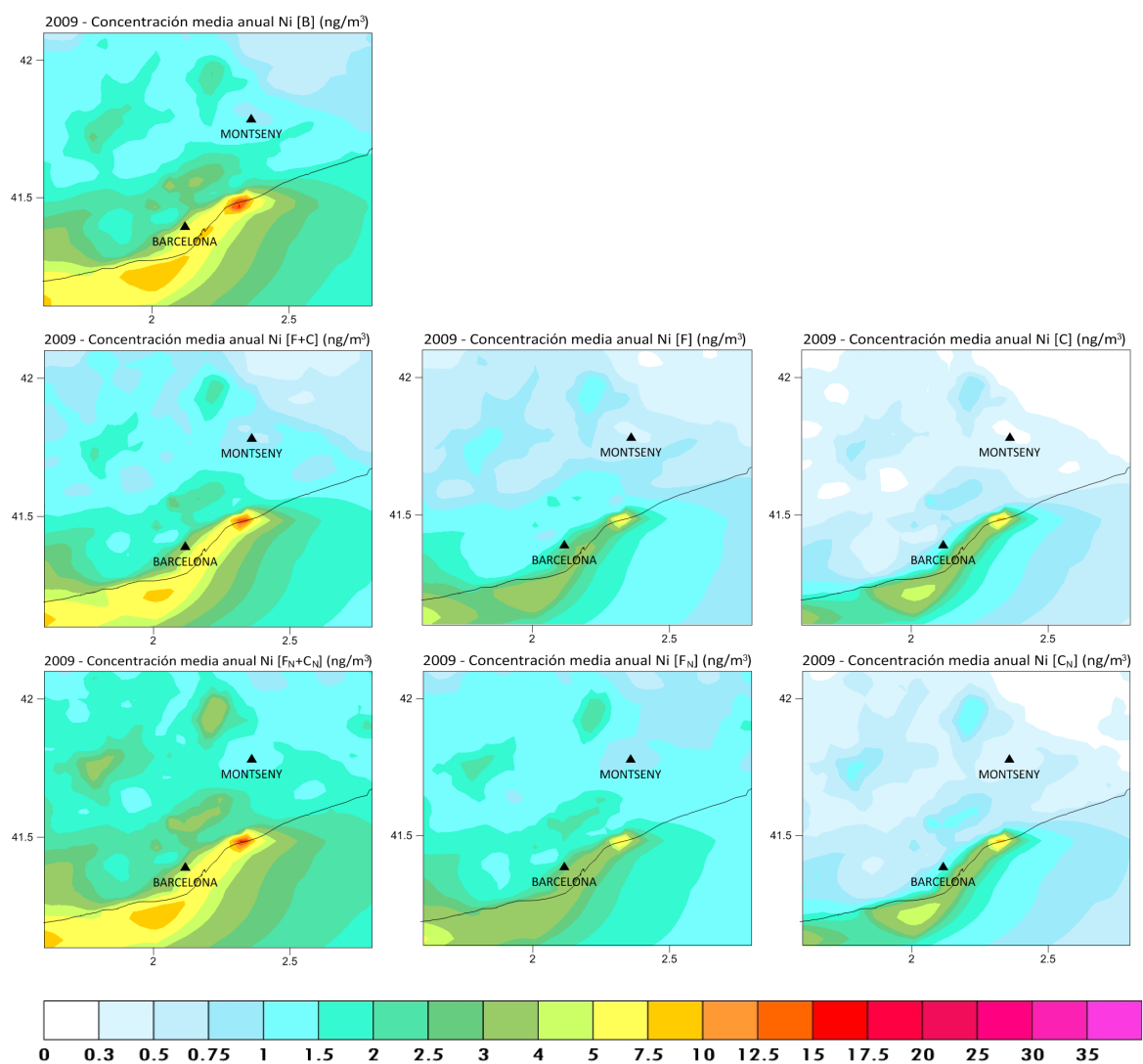


Figura 5.37a. Concentración media anual de Ni estimada por CHIMERE en las distintas simulaciones ejecutadas ([B], [F+C] y [F_N+C_N]) en CAT025 para el año 2009.

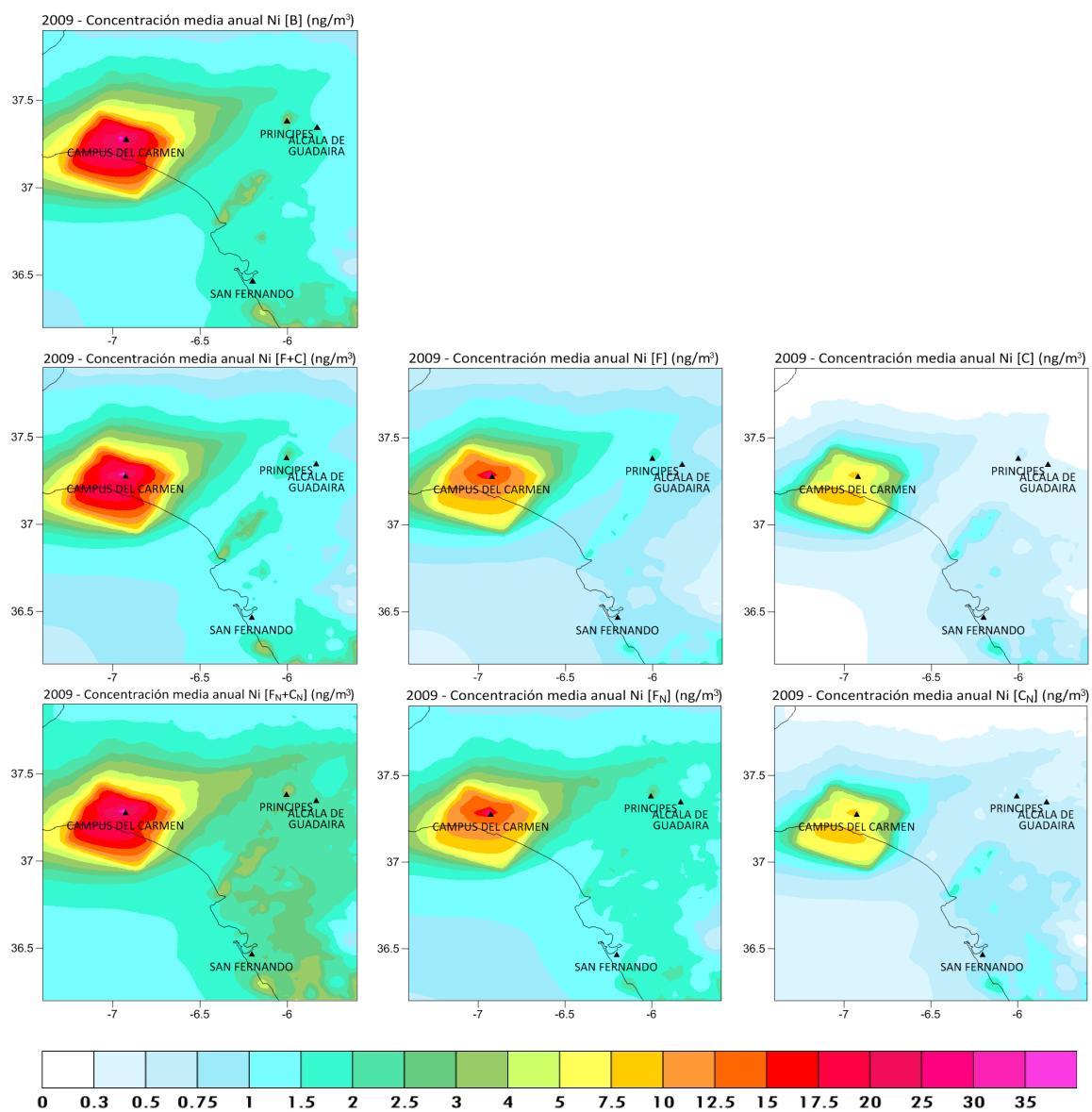


Figura 5.37b. Concentración media anual de Ni estimada por CHIMERE en las distintas simulaciones ejecutadas ([B], [F+C] y [F_N+C_N]) en HU025 para el año 2009.

5.4.5 Cobre

No existe legislación vigente en Europa que regule los niveles de Cu en la atmósfera, al igual que ocurre con Cr, Zn y Se. En los mapas de concentración media anual de Cu de SP02 (Figura 5.38) y de CAT025 y HU025 (Figura 5.41) se aprecia perfectamente dónde se encuentra la mayor fuente de emisión de este metal en España, como ya se mencionó y mostró anteriormente en la Figura 5.17: Huelva. Los niveles de Cu en el aire alcanzan en este lugar un máximo a causa de la gran industria allí localizada, llegando a alcanzar los 100 ng m^{-3} . La división por tamaños que se realizó para el Cu otorgaba el peso principal, a diferencia del resto de metales, a la fracción gruesa, según se detalló en el apartado 3.2. Los mapas obtenidos en las simulaciones $[F+C]$ y $[F_N+C_N]$ muestran, sin embargo, una mayor concentración en aire en forma de fracción fina; nuevamente la mayor velocidad de depósito de las partículas gruesas juega un papel activo en los valores de concentración en aire. Los mapas de depósito de la Figura 5.40 confirman este hecho, con diferencias entre la fracción fina y gruesa de hasta 2.5 mg m^{-2} en algunas zonas, y 1 mg m^{-2} en la mayoría del territorio simulado. En este caso, no se aprecian excesivamente los cambios producidos tras considerar la resuspensión del polvo como fuente de emisión natural de los metales pesados.

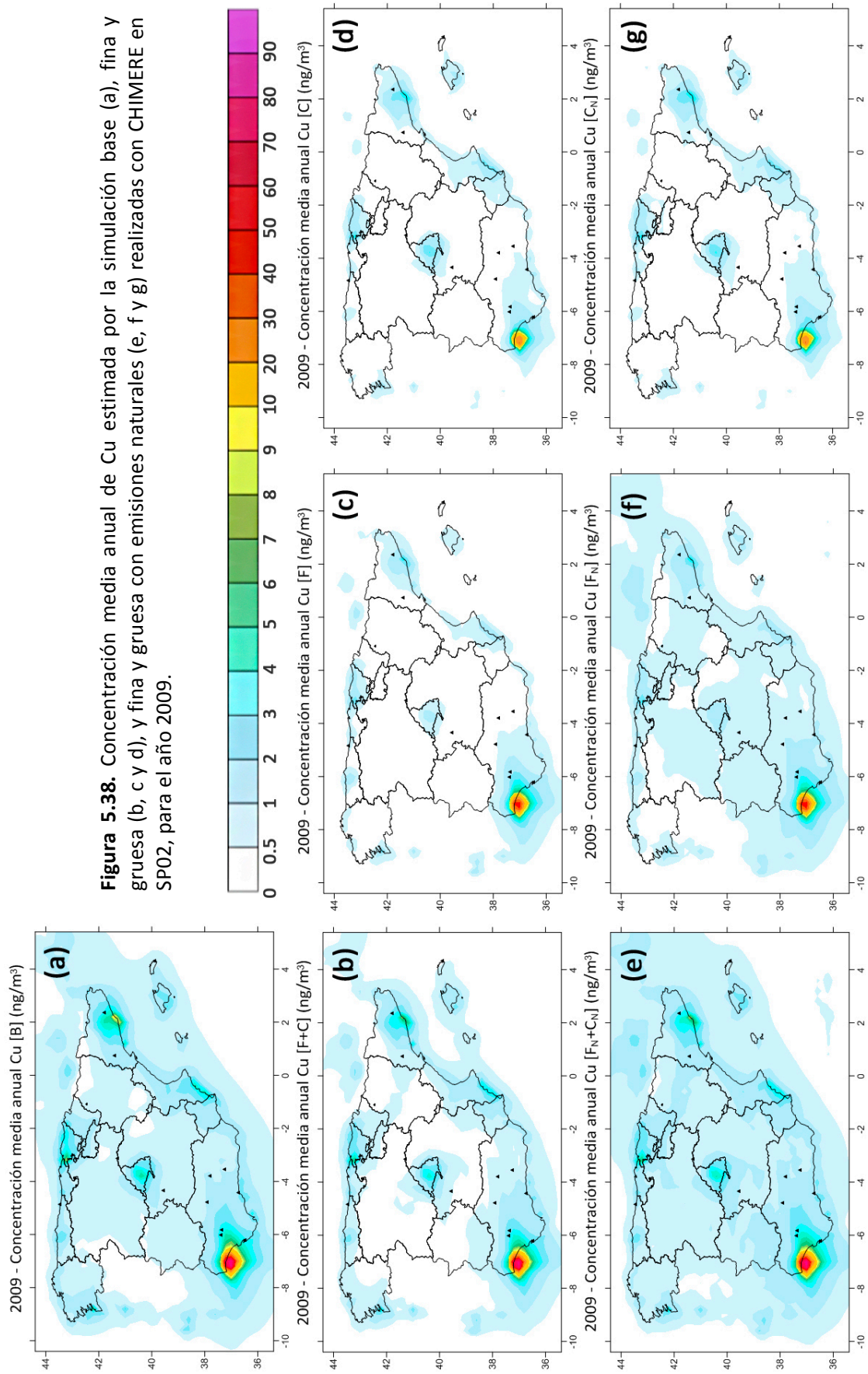


Figura 5.38. Concentración media anual de Cu estimada por la simulación base (a), fina y gruesa (b, c y d), y fina y gruesa con emisiones naturales (e, f y g) realizadas con CHIMERE en SP02, para el año 2009.

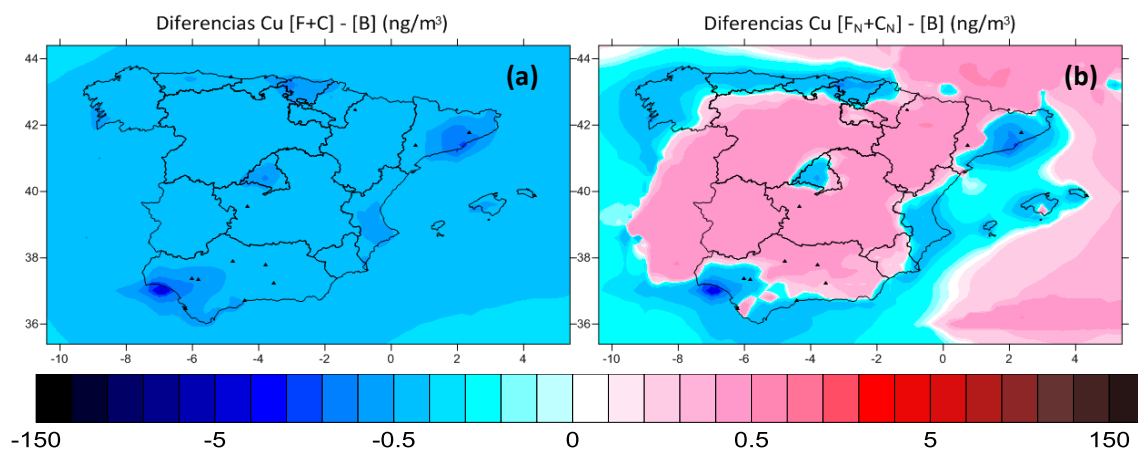


Figura 5.39. Diferencias de concentración entre simulaciones realizadas con CHIMERE para Cu en SP02.

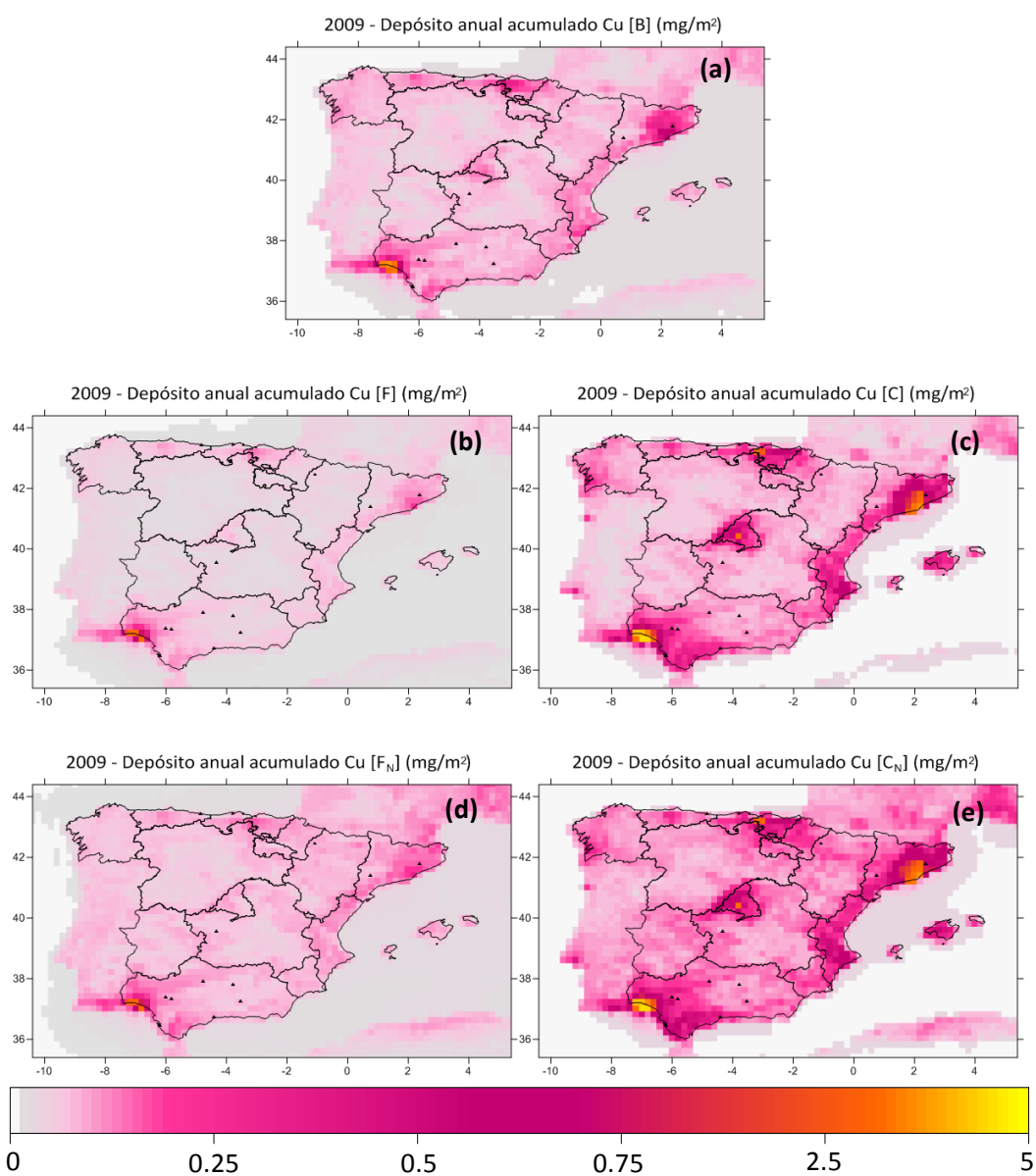


Figura 5.40. Depósito acumulado de Cu estimado por CHIMERE en la simulación base (a), fina y gruesa (b y c), y fina y gruesa con emisiones naturales (d y e) en SP02, para el año 2009.

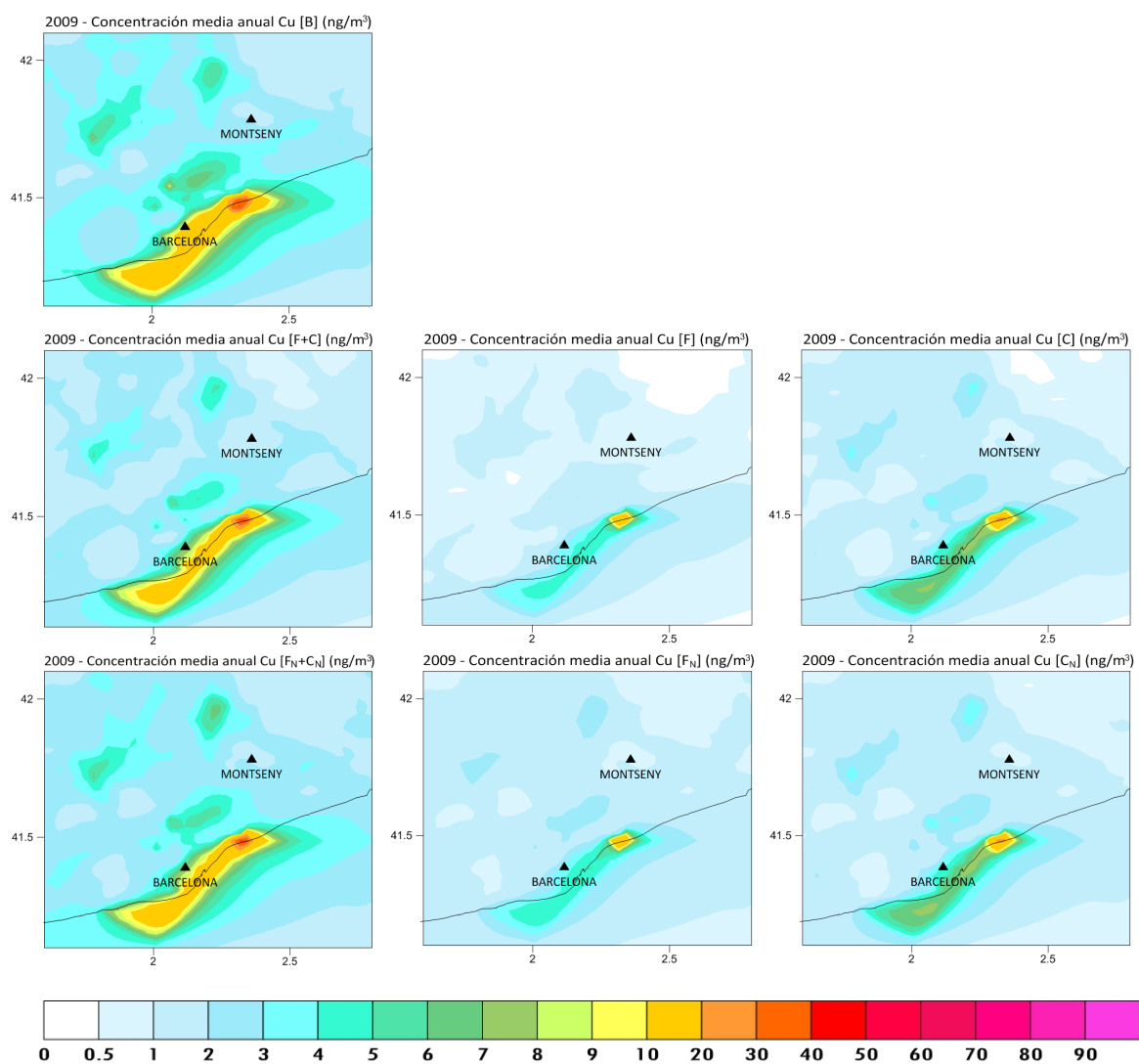


Figura 5.41a. Concentración media anual de Cu estimada por CHIMERE en las distintas simulaciones ejecutadas ([B], [F+C] y [F_N+C_N]) en CAT025 para el año 2009.

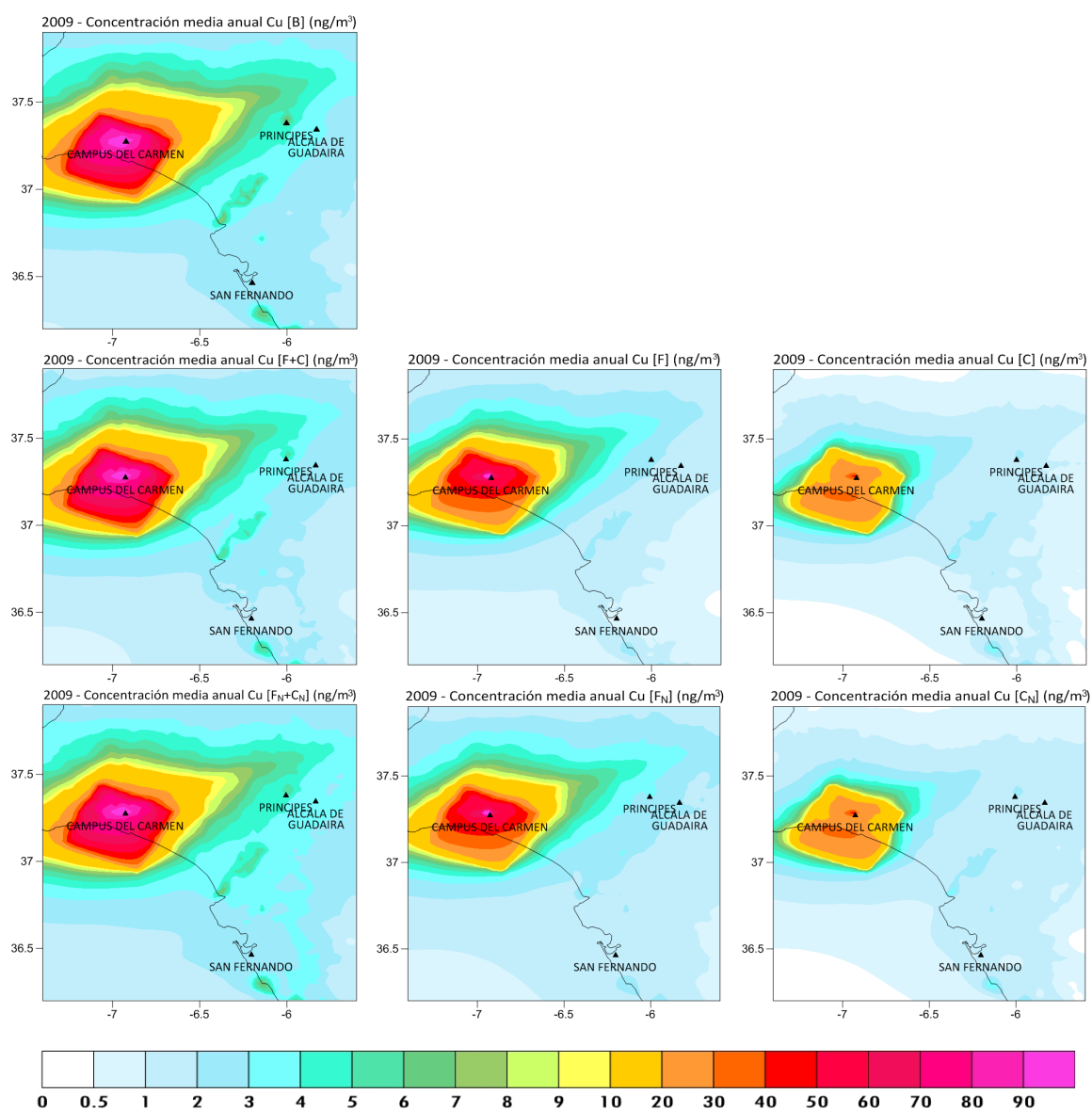


Figura 5.41b. Concentración media anual de Cu estimada por CHIMERE en las distintas simulaciones ejecutadas ([B], [F+C] y [F_N+C_N]) en HU025 para el año 2009.

El Cr no presenta valores especialmente altos en ningún punto de la península en la simulación realizada para SP02 (Figura 5.42), a excepción de algunos puntos conflictivos, como Bilbao y Tarragona, donde se superan los 3 ng m^{-3} de media anual. Observando los mapas obtenidos para el dominio CAT025 (Figura 5.45a), se muestran valores ligeramente mayores al sur de Montseny, de hasta 4.5 ng m^{-3} . Como se ha explicado en el apartado 5.3, no se preservó la situación original de las fuentes a causa de los distintos procesos de redimensionado que pasan las emisiones. En el mapa de SP02 de la Figura 5.18 se aprecia cómo la desagregación espacial situó los máximos de emisión en localizaciones incorrectas, alejadas de la fuente real que los producía. Es necesario recordar también que las emisiones antropogénicas incluidas en el inventario revelan una gran diferencia con las emisiones medidas en chimeneas presentadas en Chen et al. (2013). En el caso de este metal, se aprecia la contribución de las emisiones naturales, pues ya sólo la parte fina de la simulación $[F_N+C_N]$ (Figura 5.42d) supera la concentración de $[B]$ (sin incluir las zonas conflictivas arriba mencionadas), pasando de $0.1 - 0.2 \text{ ng m}^{-3}$ a $0.3 - 0.5 \text{ ng m}^{-3}$ en la mayor parte del dominio. En los mapas de diferencias (Figura 5.43) se aprecia muy bien este aumento, pues mientras que $[F+C] - [B]$ muestra valores negativos en la totalidad del territorio (esto es, la simulación base era mayor que la que incluía fracciones), $[F_N+C_N] - [B]$ los revela positivos. A pesar de ello, se siguen apreciando varias regiones en las que $[F_N+C_N]$ no supera a la simulación base (Barcelona, Bilbao, Oviedo y la costa norte de Galicia), algo que se explica observando el mapa de depósito de la fracción gruesa $[C_N]$, cuyos valores de Cr depositado en el suelo son los más altos de todos los mapas mostrados.

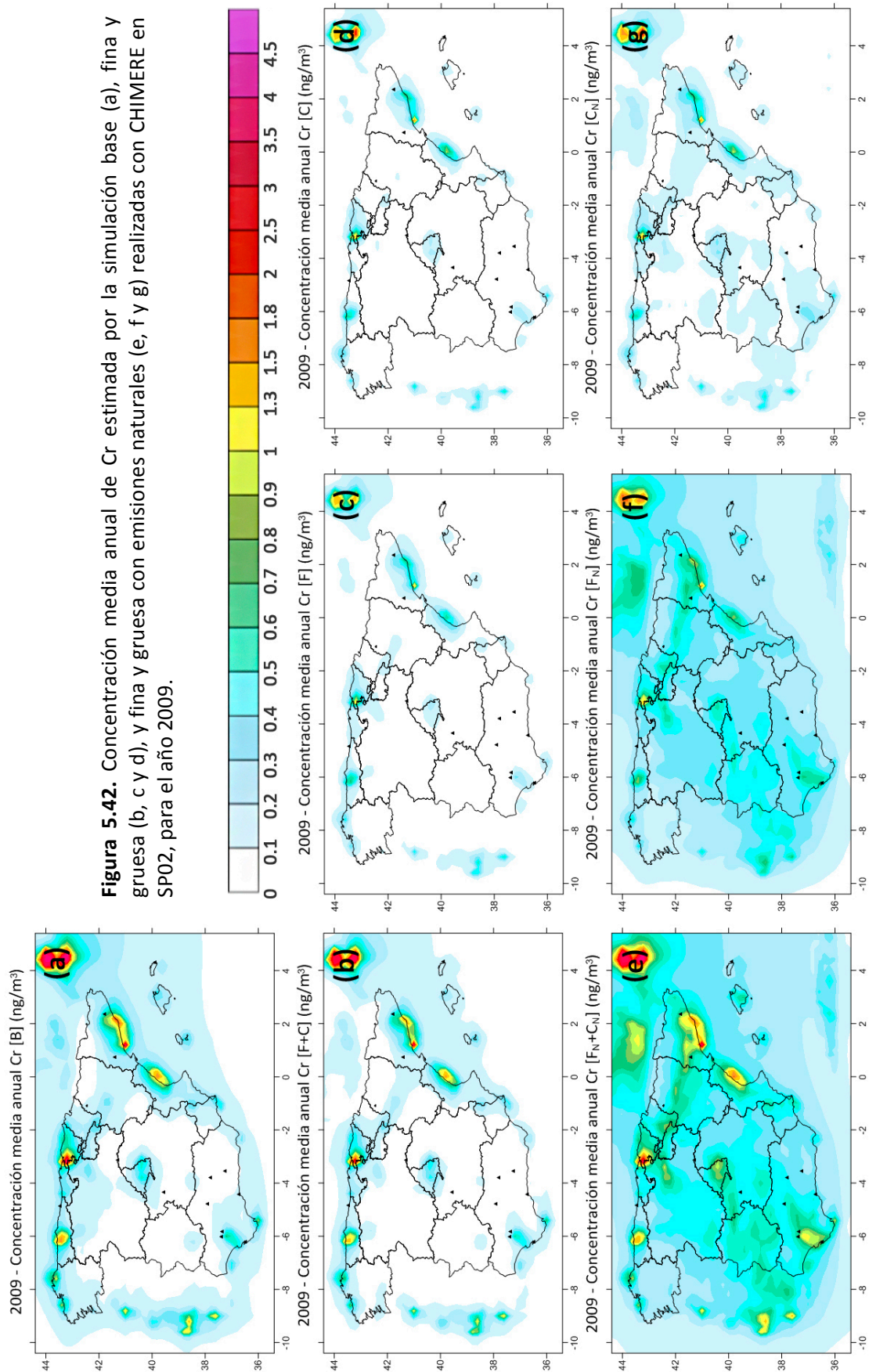


Figura 5.42. Concentración media anual de Cr estimada por la simulación base (a), fina y gruesa (b, c y d), y fina y gruesa con emisiones naturales (e, f y g) realizadas con CHIMERE en SP02, para el año 2009.

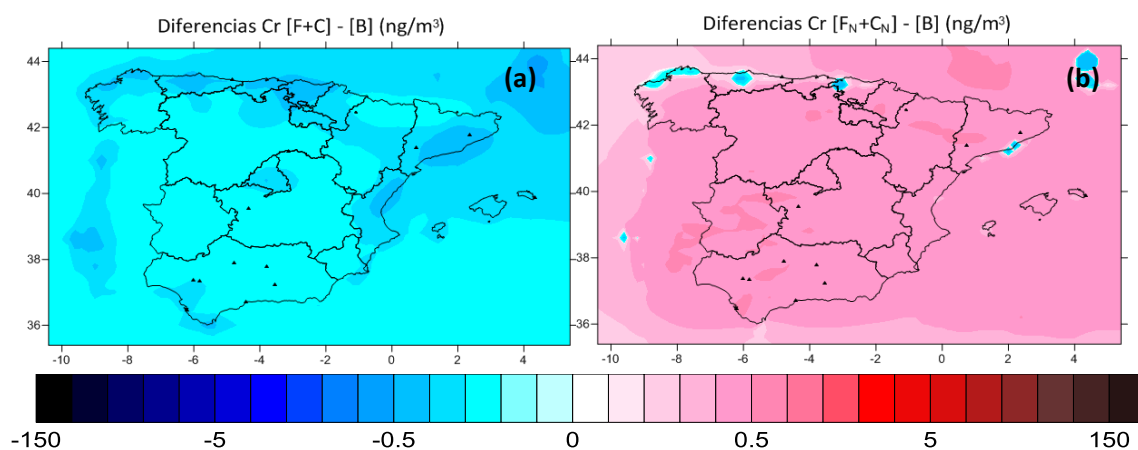


Figura 5.43. Diferencias de concentración entre simulaciones realizadas con CHIMERE para Cr en SP02.

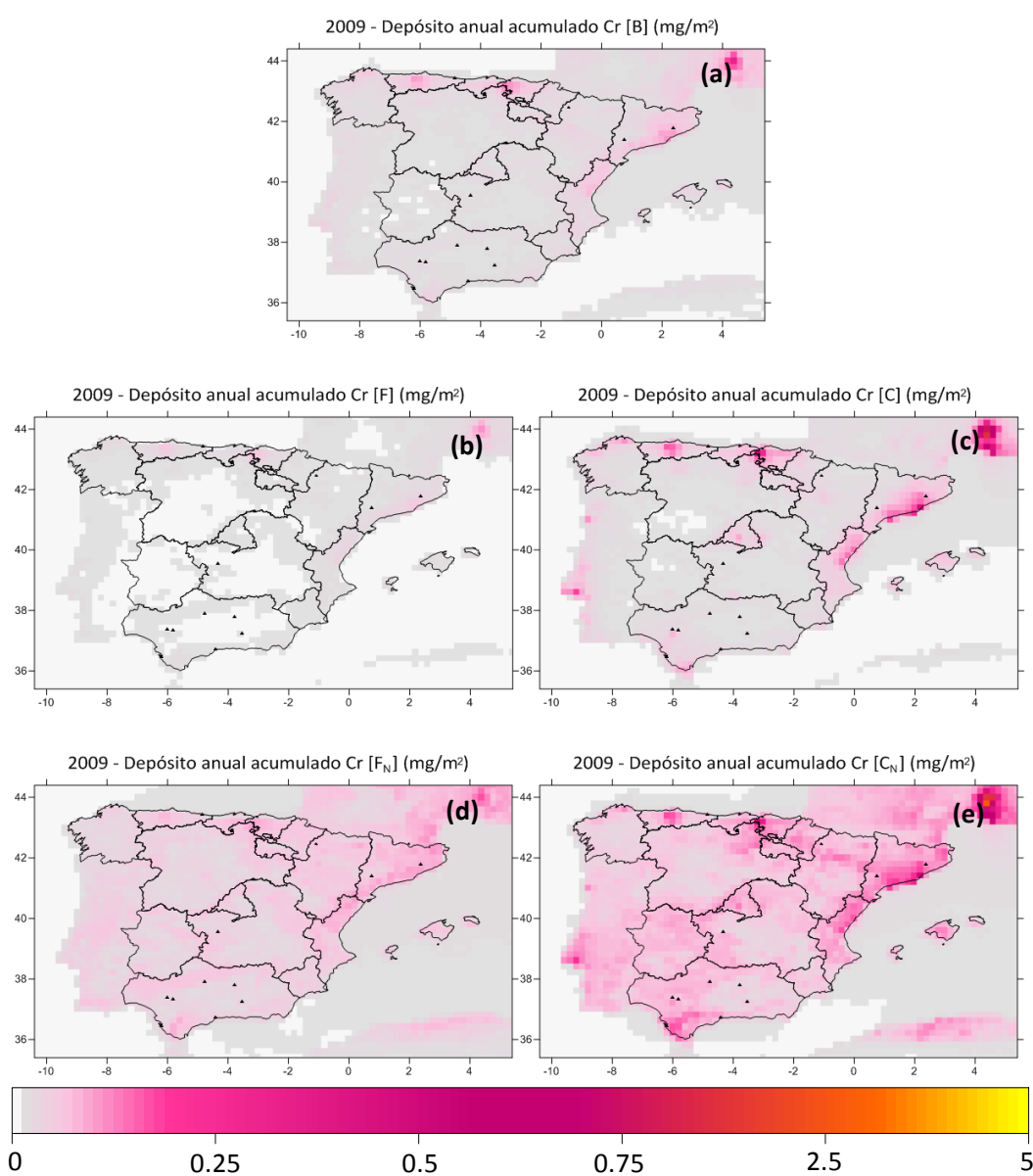


Figura 5.44. Depósito acumulado de Cr estimado por CHIMERE en la simulación base (a), fina y gruesa (b y c), y fina y gruesa con emisiones naturales (d y e) en SP0, para el año 2009.

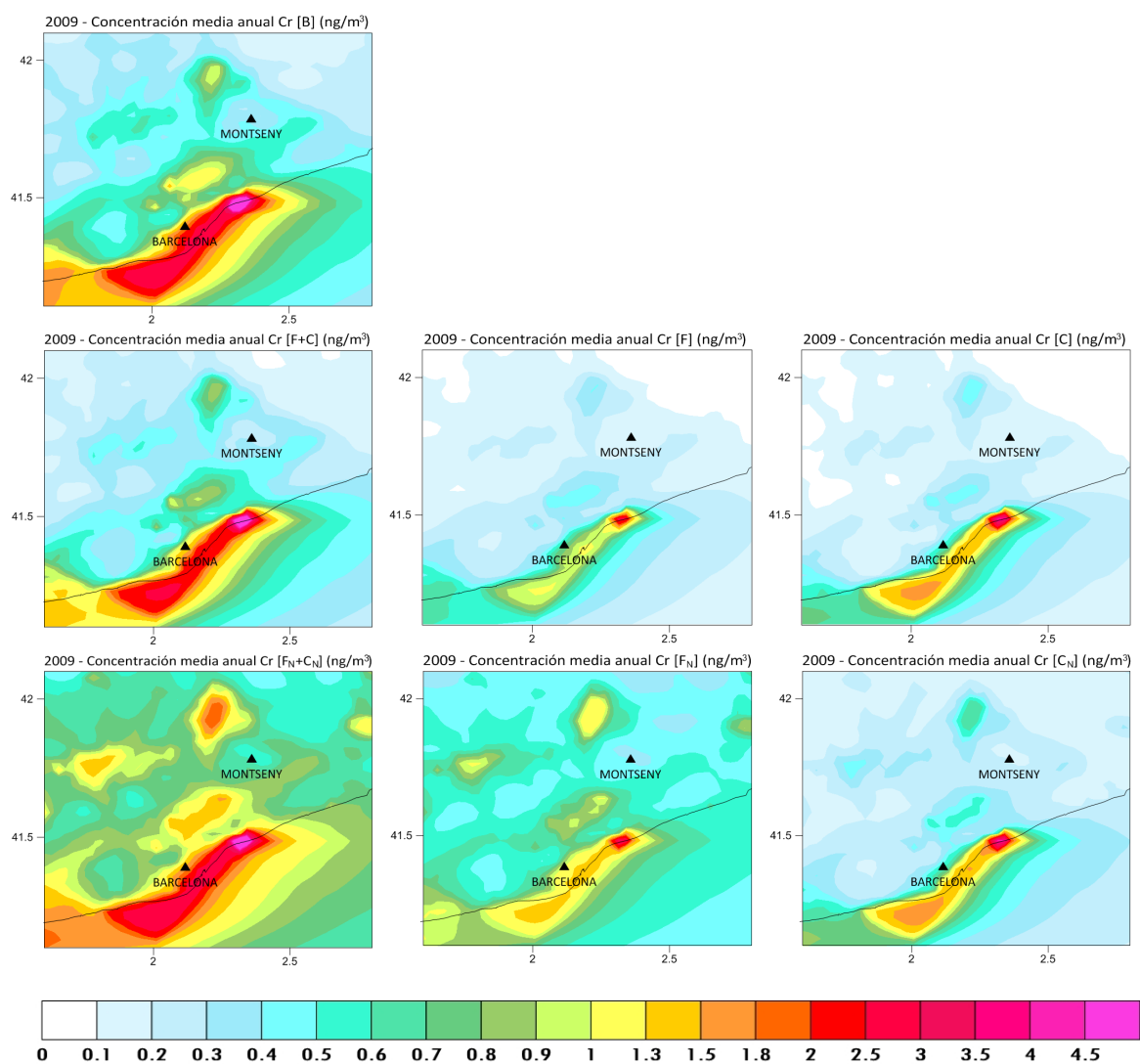


Figura 5.45a. Concentración media anual de Cr estimada por CHIMERE en las distintas simulaciones ejecutadas ([B], [F+C] y [F_N+C_N]) en CAT025 para el año 2009.

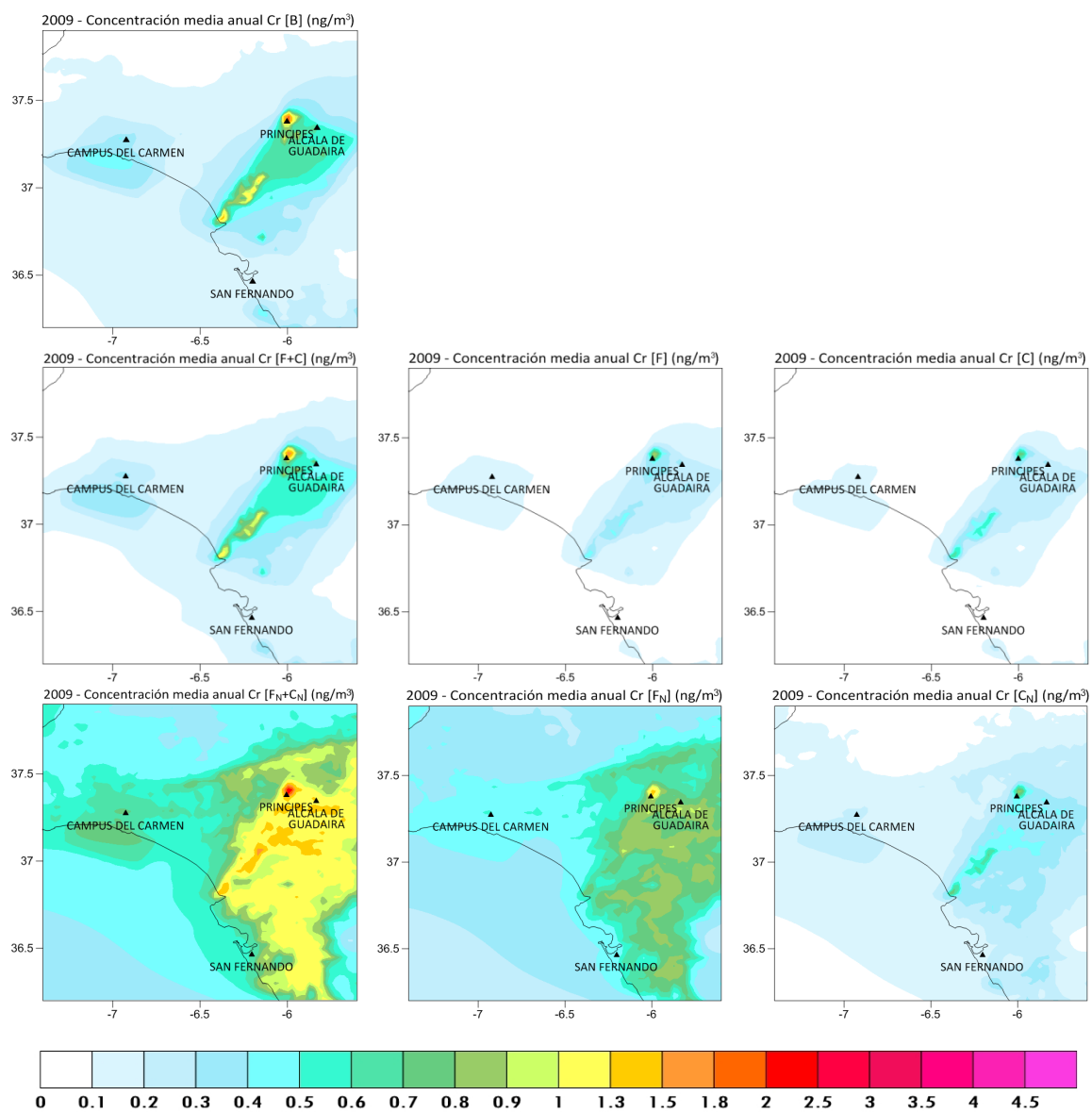
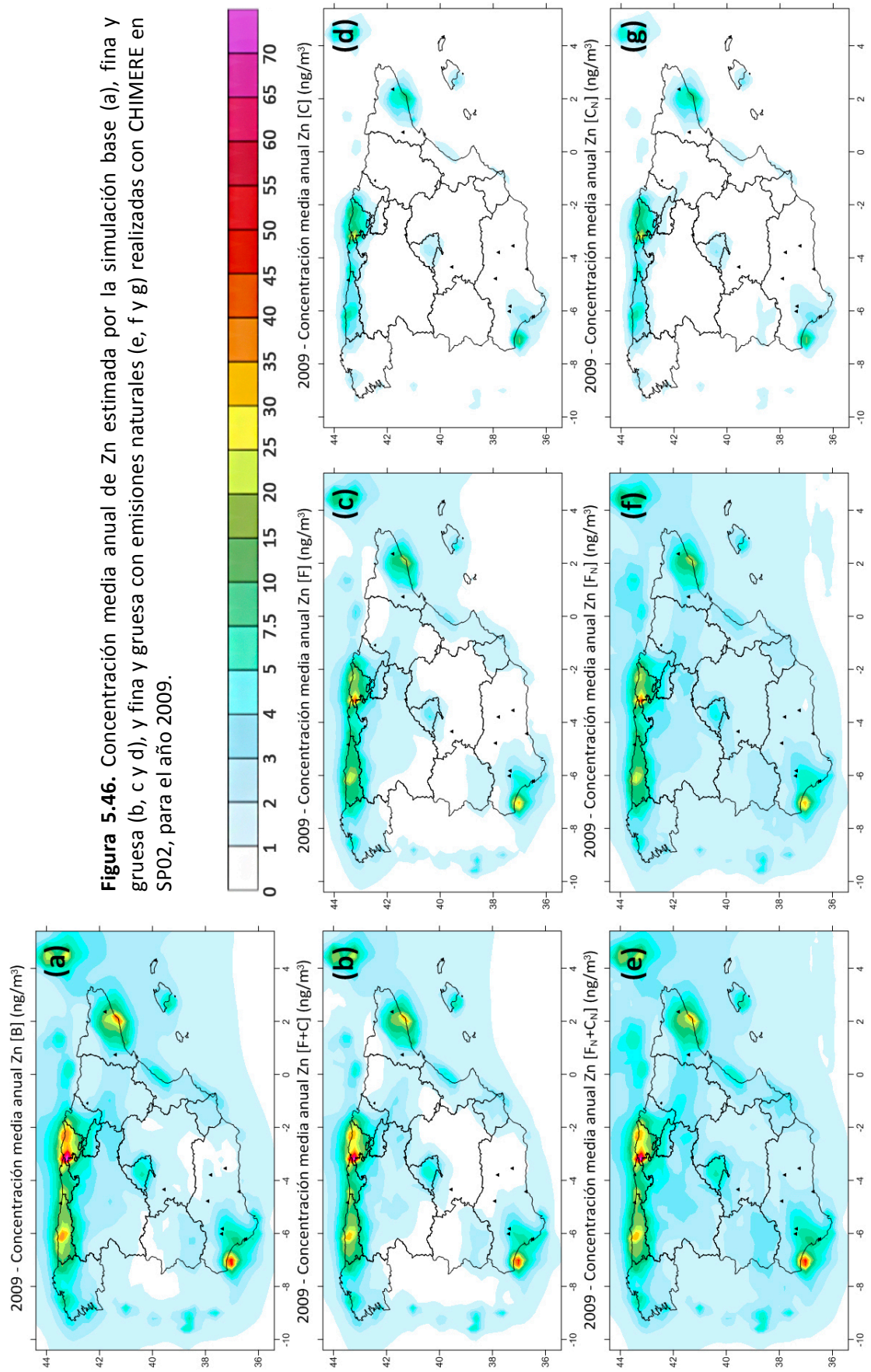


Figura 5.45b. Concentración media anual de Cr estimada por CHIMERE en las distintas simulaciones ejecutadas ([B], [F+C] y [F_N+C_N]) en HU025 para el año 2009.

El mapa de la simulación base de Zn en SP02 mostrado en la Figura 5.46a revela zonas con niveles de este metal en el aire de hasta 75 ng m^{-3} en Bilbao, 50 ng m^{-3} en Barcelona y Huelva, y 35 ng m^{-3} en Oviedo y San Sebastián. El resto del dominio presenta una concentración más o menos homogénea, no superior a 7.5 ng m^{-3} . En las otras dos simulaciones se aprecia una mayor contribución de la fracción fina del Zn, como era de esperar pues así se fijó en la distribución de tamaños. El mapa de diferencias (Figura 5.47, izquierda) entre $[F+C]$ y $[B]$ muestra valores negativos muy significativos en la costa norte española, Barcelona y Huelva, donde la concentración en aire era mayor. $[F_N+C_N] - [B]$ (Figura 5.47, derecha), por el contrario, presenta sólo valores negativos en estas regiones, pues en el resto del dominio las diferencias son positivas. Los mapas de depósito son consistentes con estos resultados, mostrando valores elevados en zonas con altos niveles en aire, esto es, Bilbao (donde se superan los $5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$), Barcelona, Huelva y Oviedo.

La Figura 5.49 muestra los mapas de Zn de los dominios a más alta resolución (CAT025 y HU025), en los que aparecen importantes niveles de concentración en toda la costa alrededor de Barcelona y en la habitual zona de Huelva. El modelo arroja máximos en estas regiones similares a los obtenidos para SP02, de más de 70 ng m^{-3} de media anual, mientras que en el resto del territorio no se superan los 20 ng m^{-3} . Además, en las simulaciones con emisiones naturales se obtienen casi los mismos resultados que las que no las incluían.



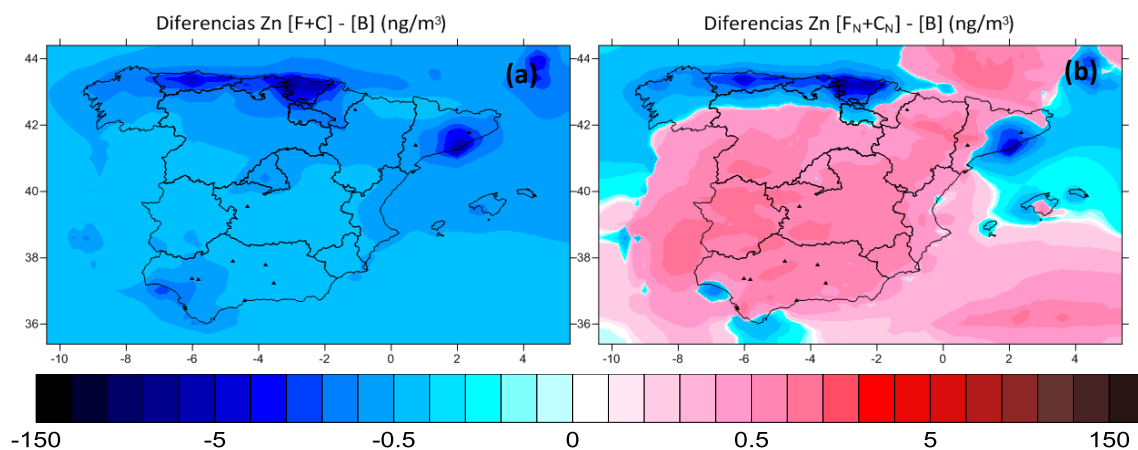


Figura 5.47. Diferencias de concentración entre simulaciones realizadas con CHIMERE para Zn en SP02.

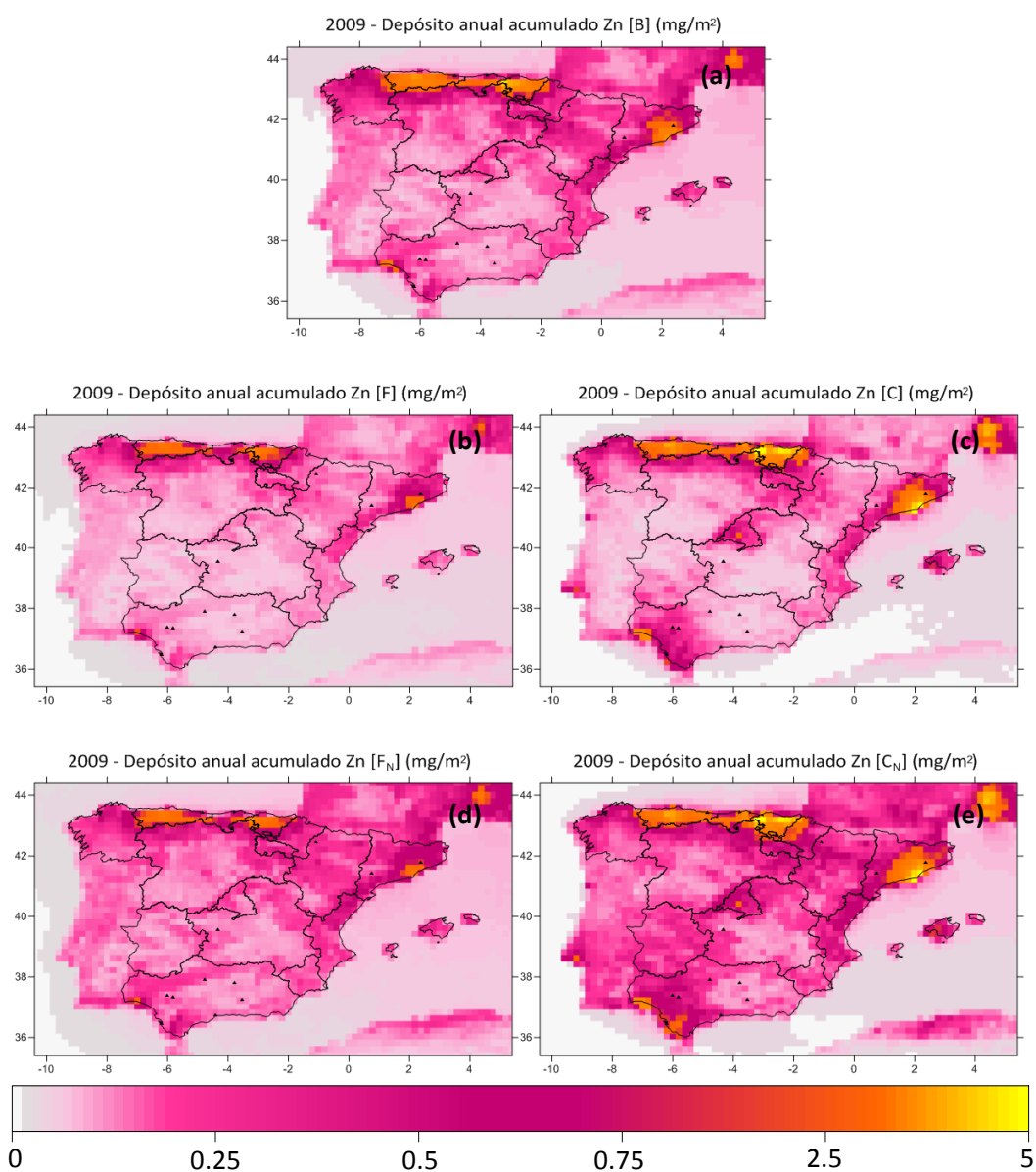


Figura 5.48. Depósito acumulado de Zn estimado por CHIMERE en la simulación base (a), fina y gruesa (b y c), y fina y gruesa con emisiones naturales (d y e) en SP02, para el año 2009.

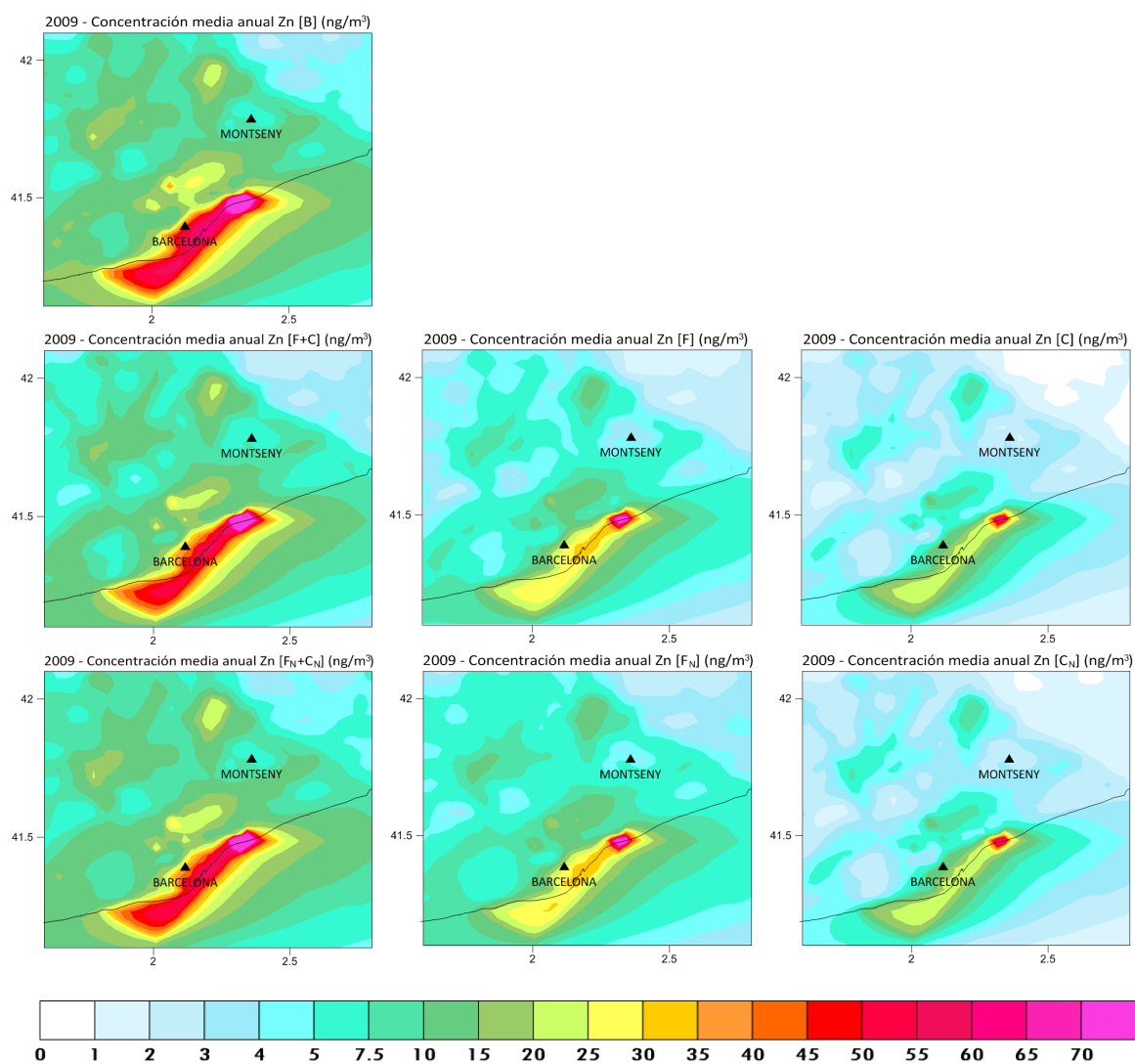


Figura 5.49a. Concentración media anual de Zn estimada por CHIMERE en las distintas simulaciones ejecutadas ([B], [F+C] y [F_N+C_N]) en CAT025 para el año 2009.

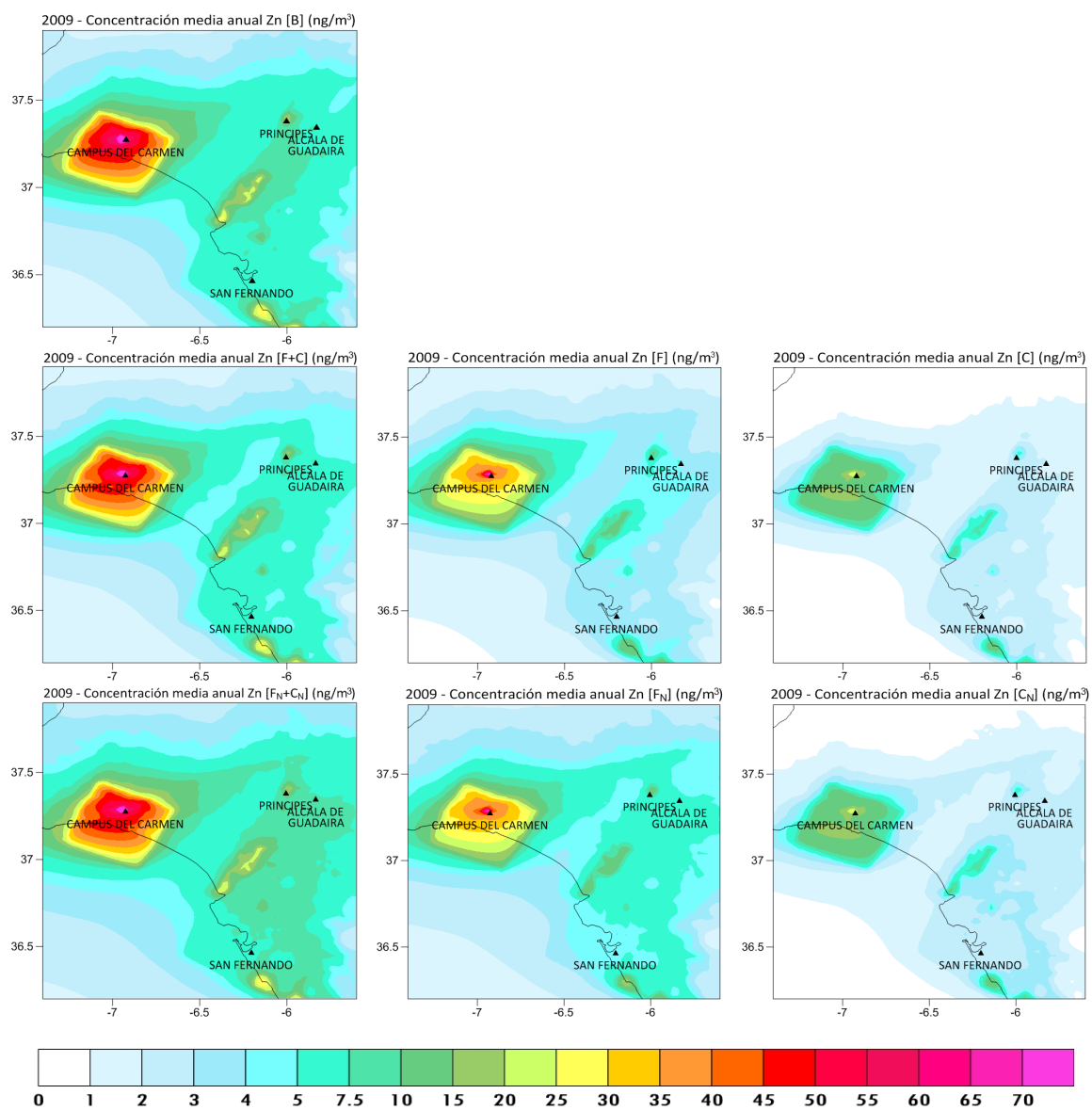


Figura 5.49b. Concentración media anual de Zn estimada por CHIMERE en las distintas simulaciones ejecutadas ([B], [F+C] y [F_N+C_N]) en HU025 para el año 2009.

5.4.8 Selenio

Por último, el Se, adquiere protagonismo en las ciudades catalanas de Barcelona y Tarragona, en Bilbao, Valencia, Huelva, Sevilla, Oviedo o Madrid, aunque sólo en las tres primeras se superan los 8 ng m^{-3} (Figura 5.50). En este caso, apenas se observa diferencia entre la simulación $[F+C]$ y la $[F_N+C_N]$, pues el contenido de Se en el suelo era extremadamente bajo. Por esta razón, los mapas de diferencias entre estas dos simulaciones y la base son tan similares, con valores negativos en la mayor parte del territorio, y valores positivos localizados en las zonas más conflictivas anteriormente citadas. Como ya se ha explicado para el resto de contaminantes, este fenómeno se relaciona con el depósito de la fracción gruesa de Se, tal y como muestran los mapas del mismo. En la Figura 5.53 se incluye la concentración media anual en el aire de para los dominios pequeños, en las diferentes simulaciones. El Se muestra valores más elevados en el dominio catalán, donde se superan los 13 ng m^{-3} en casi toda la costa, mientras que en el andaluz apenas se alcanzan los 8 ng m^{-3} .

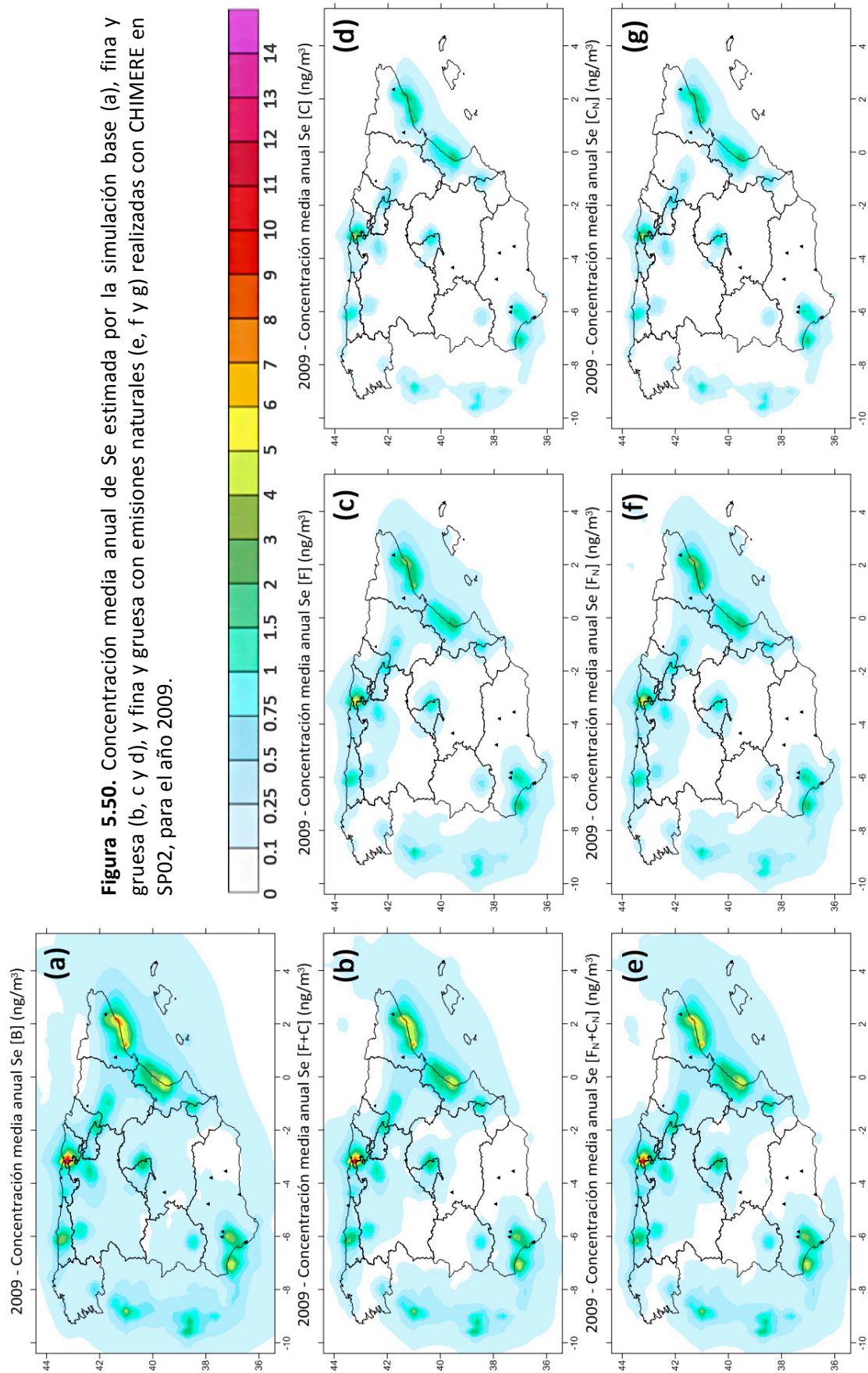


Figura 5.50. Concentración media anual de Se estimada por la simulación base (a), fina y gruesa (b, c y d), y fina y gruesa con emisiones naturales (e, f y g) realizadas con CHIMERE en SP02, para el año 2009.

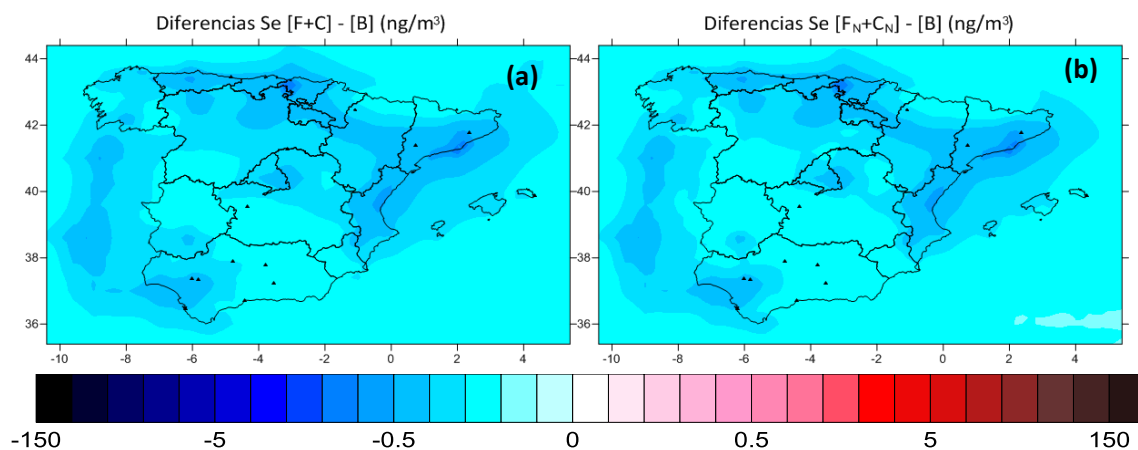


Figura 5.51. Diferencias de concentración entre simulaciones realizadas con CHIMERE para Se en SP02.

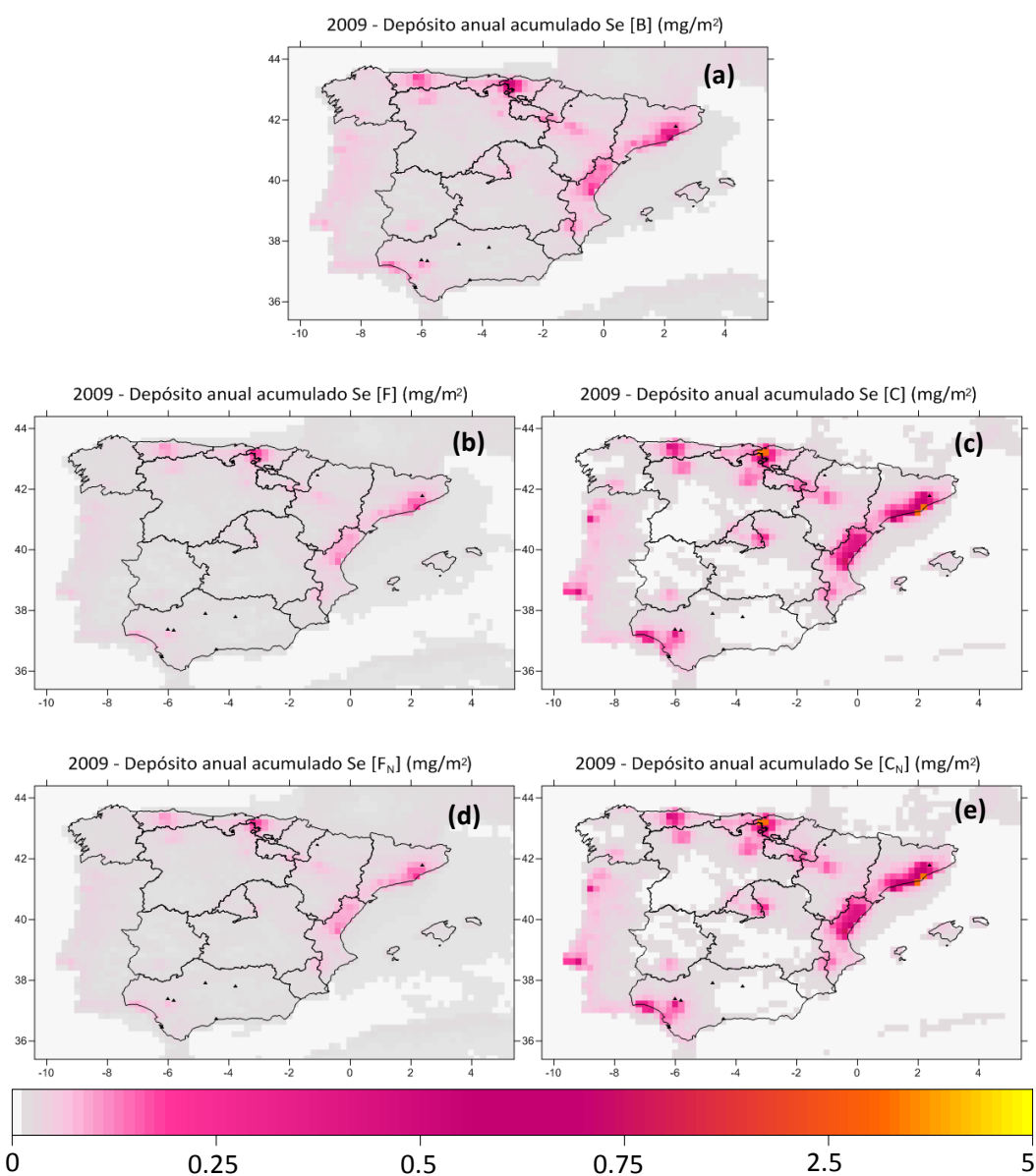


Figura 5.52. Depósito acumulado de Se estimado por CHIMERE en la simulación base (a), fina y gruesa (b y c), y fina y gruesa con emisiones naturales (d y e) en SP02, para el año 2009.

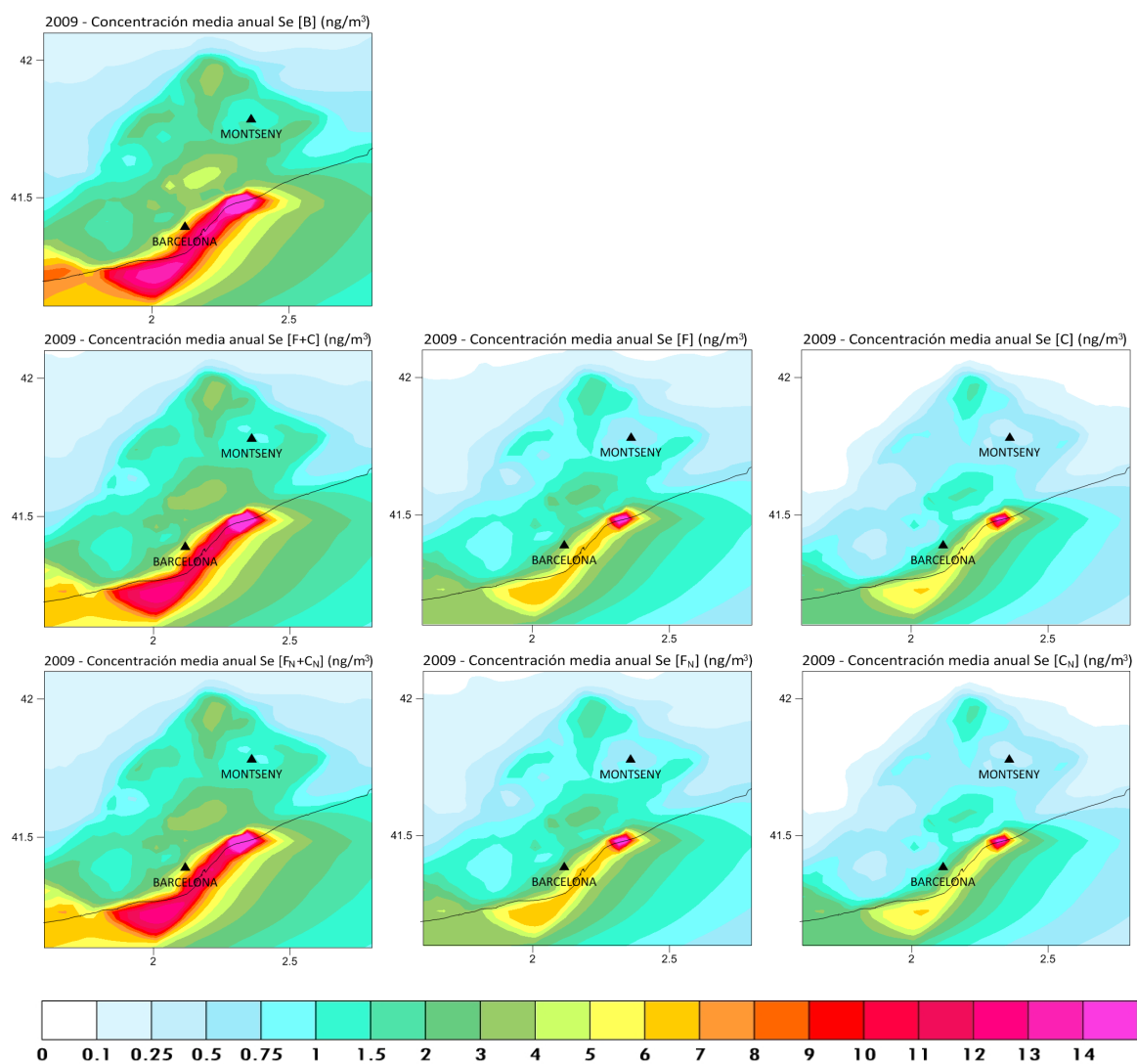


Figura 5.53a. Concentración media anual de Se estimada por CHIMERE en las distintas simulaciones ejecutadas ([B], [F+C] y [F_N+C_N]) en CAT025 para el año 2009.

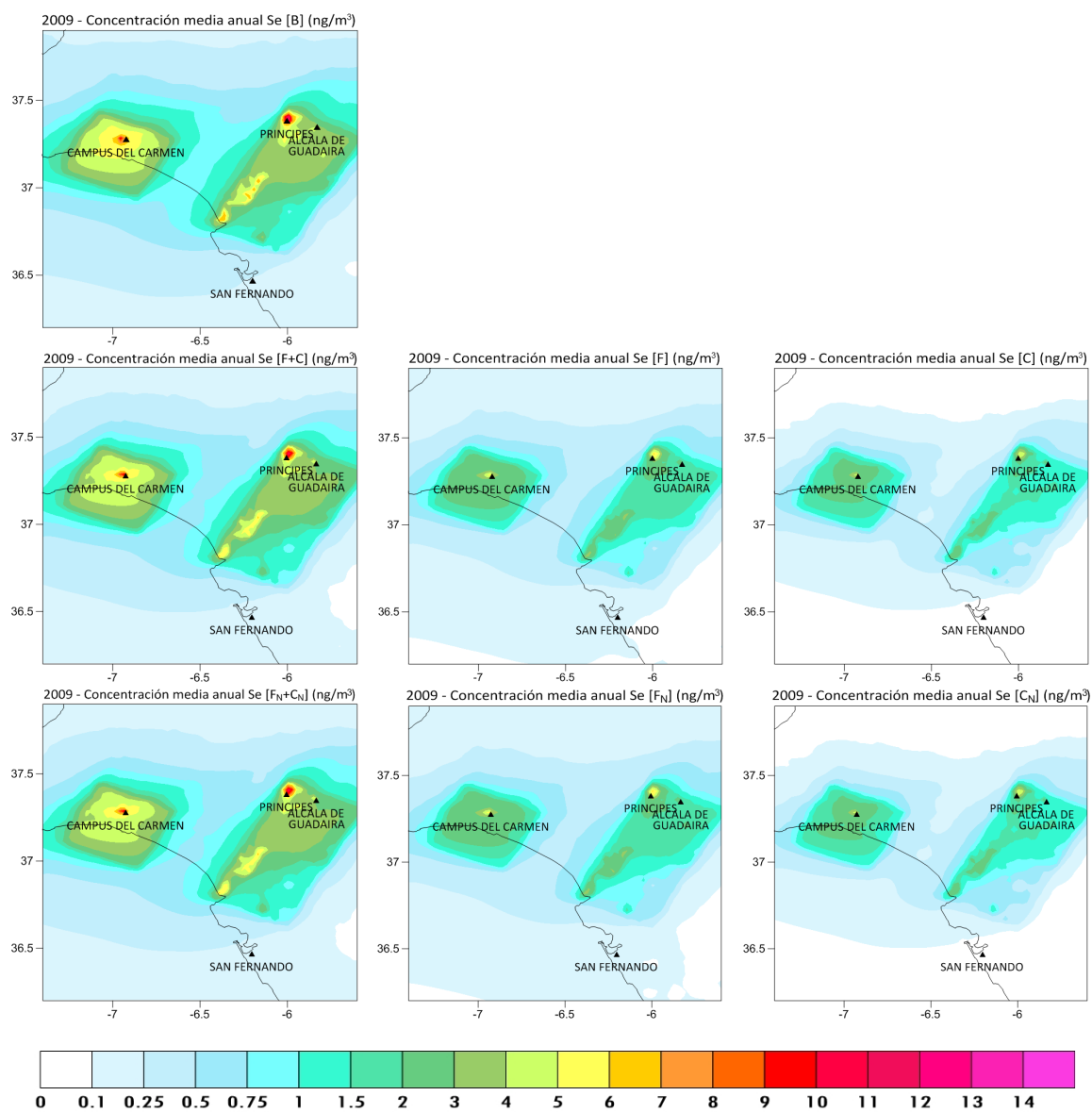


Figura 5.53b. Concentración media anual de Se estimada por CHIMERE en las distintas simulaciones ejecutadas ([B], [F+C] y [F_N+C_N]) en HU025 para el año 2009.

5.5 Evaluación de los resultados

Como ya se ha explicado en el apartado 5.2, la evaluación de las distintas simulaciones realizadas con CHIMERE se ha realizado comparando los resultados del modelo con las observaciones registradas en las estaciones de medida de calidad del aire, indicadas en la Tabla 5.4. La evaluación de la capacidad del modelo de responder a los valores observados fue llevada a cabo tanto gráfica como estadísticamente. El análisis se ha efectuado para cada metal, mostrando primeramente las series temporales y estadísticos para metales en PM10 en las estaciones de fondo del dominio SP02. Se ha realizado esta evaluación para las tres simulaciones ([B], [F+C] y [F_N+C_N]), considerando para estas dos últimas la suma de las fracciones fina y gruesa. Posteriormente, se realizó una segunda evaluación para los dominios a mayor resolución (CAT025 y HU025), para metales en PM2.5 y PM10. En el primer ejercicio de evaluación se han utilizado 13 estaciones de fondo (Tabla 5.5); para el segundo, se utilizaron 6 estaciones, 4 de fondo y 2 industriales (Tabla 5.6), cuya posición se encuentra en las Figuras 5.13 – 5.20.

Las gráficas que se presentan en los apartados siguientes referentes a la primera evaluación (esto es, estaciones de fondo y metales en PM10) incluyen series temporales para las tres simulaciones y para cada estación. La línea gris [B] representa la simulación base, donde los metales fueron considerados como una única especie. La línea azul [F+C] corresponde a la suma de la concentración de la parte fina y la parte gruesa de cada metal, extraída de la segunda simulación. La línea rosa [F_N+C_N] es el resultado de la tercera simulación, donde los metales, además de ser tratados como dos especies de distintos tamaños, incluían la resuspensión del polvo como fuente de emisión natural de metales. Por último, los puntos azules [O] son las observaciones registradas en cada estación de medida de calidad del aire. En los casos en los que fue posible (sólo Niembro y Campisábalos, no se disponía de datos en las demás), se ha añadido además otra gráfica con la serie temporal de depósito total acumulado (resultado de la suma del depósito húmedo y seco extraído del modelo) en estas estaciones, y se ha representado junto a las propias observaciones. También, en esta misma gráfica, se incluye una comparativa entre la precipitación registrada en las citadas estaciones y la simulada por CHIMERE. Por último, en el Anexo E, se incluyen las rosas de vientos simulada y observada en las estaciones de San Pablo de los Montes, Víznar, Niembro, Campisábalos y Els Torms, para evaluar este parámetro meteorológico.

Para la segunda evaluación, esto es, las simulaciones a alta resolución, con medidas en PM10 y PM2.5, se realizaron dos tipos de figuras: series temporales [B] y [F+C] (tanto en forma

de suma como cada fracción por separado, $[F]$ y $[C]$), y, de forma similar, series temporales $[B]$, $[F_N+C_N]$, y las fracciones por separado, $[F_N]$ y $[C_N]$. Todas estas series temporales contienen puntos observados, representados en forma de total $[O_{F+C}]$, fracción fina $[O_F]$ y fracción gruesa $[O_d]$.

5.5.1 Plomo

Las series temporales de Pb de las 13 estaciones de fondo, muestran, en general, una correspondencia bastante buena entre los niveles de concentración medidos y los simulados por CHIMERE en el dominio SP02. Atendiendo a las observaciones, se pueden dividir las estaciones en tres grupos: Campisábalos, San Pablo de los Montes, Víznar, Els Torms y Mahón, con medidas muy bajas y próximas a cero, Niembro, Montseny, Alcalá de Guadaira, Carranque, Ronda del Valle y San Fernando, con valores más altos, pero por debajo de 5 ng m^{-3} durante la mayor parte del año, y finalmente Lepanto y Príncipes (estaciones de fondo urbano), con la mayoría de los registros por encima de 5 ng m^{-3} . En general, CHIMERE presenta una correspondencia aceptable con los valores observados en todas las estaciones, a excepción de Lepanto, donde no se lograron simular las medidas especialmente elevadas que se registraron. De todos modos, la cobertura temporal es baja en algunas de las estaciones (San Pablo de los Montes, Víznar, Els Torms y Mahón) y por tanto no es posible saber si los valores observados corresponden o no a un comportamiento general del metal durante todo el año. En las estaciones de Niembro y Campisábalos (Figuras 5.54 y 5.55), ambas con una alta cobertura temporal, el modelo ha conseguido reproducir las medidas registradas, a excepción de algunos puntos altos observados que no fueron capturados por el modelo. En la estación de Niembro puede apreciarse cómo la concentración de la simulación base $[B]$ es en algunos periodos mayor que la simulación $[F_N+C_N]$; los cambios introducidos en el código del modelo, esto es, la consideración de metal en fracciones fina y gruesa, y la estimación de emisiones de metales vía resuspensión de polvo, afectan a los resultados en dirección opuesta; mientras que las emisiones naturales incrementarían la concentración final, la presencia de partículas más gruesas aumenta el depósito, disminuyendo por tanto la concentración en aire. La Figura 5.54 también muestra el depósito estimado, y se observa que en la simulación $[F_N+C_N]$ este depósito es mayor, disminuyendo con ello la concentración en aire. Dicha figura muestra, además, que CHIMERE ha infraestimado considerablemente los valores de depósito, pues las observaciones quedan muy por encima de las simulaciones. La precipitación registrada en Niembro durante 2009 (Figura 5.54, parte inferior), por el contrario, queda en muchos casos sobreestimada por el modelo; por tanto, la infraestimación de depósito no queda explicada por un problema de la modelización de la precipitación. Atendiendo a la meteorología, se han

evaluado los vientos en esta estación (Anexo E), observándose una aceptable correspondencia entre la rosa de vientos obtenida con los valores simulados de WRF, y las observaciones. Campisábalos muestra unos resultados ligeramente mejores, pues la serie temporal de concentración en el aire simulada se asemeja bastante a los datos medidos en la misma, sobre todo la simulación $[F_N+C_N]$, ya que presentaba los valores más altos (Figura 5.55, parte superior). El depósito acumulado que se enseña en la Figura 5.55 aparece mejor simulado que en el caso del Niembro, a pesar de que tampoco se alcanzan los valores más altos observados. La precipitación queda sobreestimada en la mayoría de registros, aunque son llamativos varios casos en agosto y septiembre en los que ocurre lo contrario. El modelo parece reproducir las observaciones en la estación de San Pablo de los Montes (Figura 5.56), donde además la similitud entre las rosas de vientos simulada y observada es bastante alta (Anexo E). Vízcar y Els Torms presentan algunos valores elevados que el modelo no ha logrado capturar (Figuras 5.57 y 5.58); esto puede deberse, entre otras razones, a una incorrecta modelización de la meteorología, ya que la dirección del viento predominante en la rosa de vientos simulada y la observada son diferentes entre sí (Anexo E). No obstante, la simulación $[F_N+C_N]$, cuya serie temporal presenta valores más altos, reproduce mejor las medidas registradas. Las observaciones tomadas en Mahón (Figura 5.59), también de la red EMEP y con muy poca cobertura temporal, quedan ligeramente infraestimadas por el modelo, aunque sí que presentan algunos puntos en marzo acordes con las observaciones. La estación de fondo de Montseny (Figura 5.60) muestra una leve sobreestimación en todas las simulaciones respecto a las medidas registradas. CHIMERE consigue reproducir los valores más altos, pero no baja lo suficiente para conseguir alcanzar los bajos. No obstante, a finales de año (cuando se observan los valores máximos, entre octubre y diciembre) el modelo logra reproducir los valores medidos. En general, se observa un comportamiento aceptable del modelo CHIMERE en SP02 en la mayoría de estas estaciones de fondo rural.

En la estación de Alcalá de Guadaira, situada en el oeste de Andalucía, los resultados del modelo se asemejan considerablemente a las observaciones, a pesar de que el modelo no logra alcanzar algunos puntos donde se superan los 15 ng m^{-3} . A pesar de la poca cobertura temporal de esta estación, el modelo consigue reproducir el orden de magnitud de la mayoría de las medidas. Lo mismo sucede en Príncipes (Figura 5.64) y en San Fernando (Figura 5.66), donde, a excepción de dos días en torno a abril con registros más altos que el resto (superiores a 20 ng m^{-3}), la correspondencia entre modelo y observaciones es bastante aceptable. En esta última, además, la simulación [B] sobreestimaba ligeramente las medidas registradas, de modo que el nuevo tratamiento de los metales ha mejorado los resultados (al haber aumentado el

depósito en $[F+C]$ y $[F_N+C_N]$ y, por consiguiente, haber disminuido la concentración en aire). Las observaciones medidas en las otras estaciones andaluzas, Carranque, Ronda del Valle y Lepanto (Figuras 5.62, 5.65 y 5.63, respectivamente), quedan infraestimadas por el modelo, siendo esta infraestimación muy leve en la primera, y muy acentuada en la última, no consiguiendo simular con ninguna configuración los valores registrados. Estas estaciones están situadas en la zona este de Andalucía, de modo que puede decirse que los resultados del modelo no son buenos en esta región debido a la falta de emisiones en la misma; la Figura 5.13, donde se observa una visión general de las emisiones de Pb, muestra que, efectivamente, en esta región dichas emisiones son bastante más bajas de lo que lo eran en la zona oeste de Andalucía. Las fuentes puntuales que aparecen en esta zona (extraídas del inventario original del MAGRAMA), no presentaban un flujo excesivamente alto (inferiores a 10 kg año^{-1}), y el redimensionado espacial ha diluido este flujo situándolo en varias celdas contiguas. El modelo, con las emisiones de entrada, y que parecen coherentes con el inventario original, estima valores mucho más bajos de lo que muestran las observaciones, lo que pudiera hacernos pensar en un déficit de emisiones en la zona.

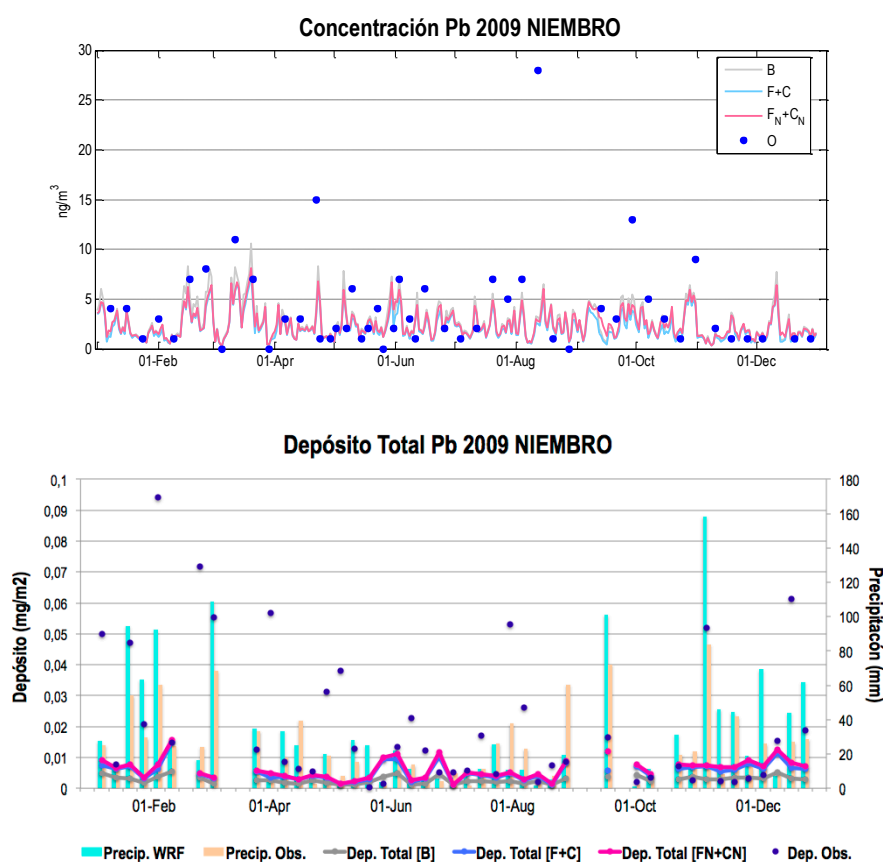


Figura 5.54. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs $[F+C]$ vs $[F_N+C_N]$) y observaciones medidas en Niembro para Pb (2009) (parte superior). Se incluye también el depósito y la precipitación (parte inferior), simulados y observados.

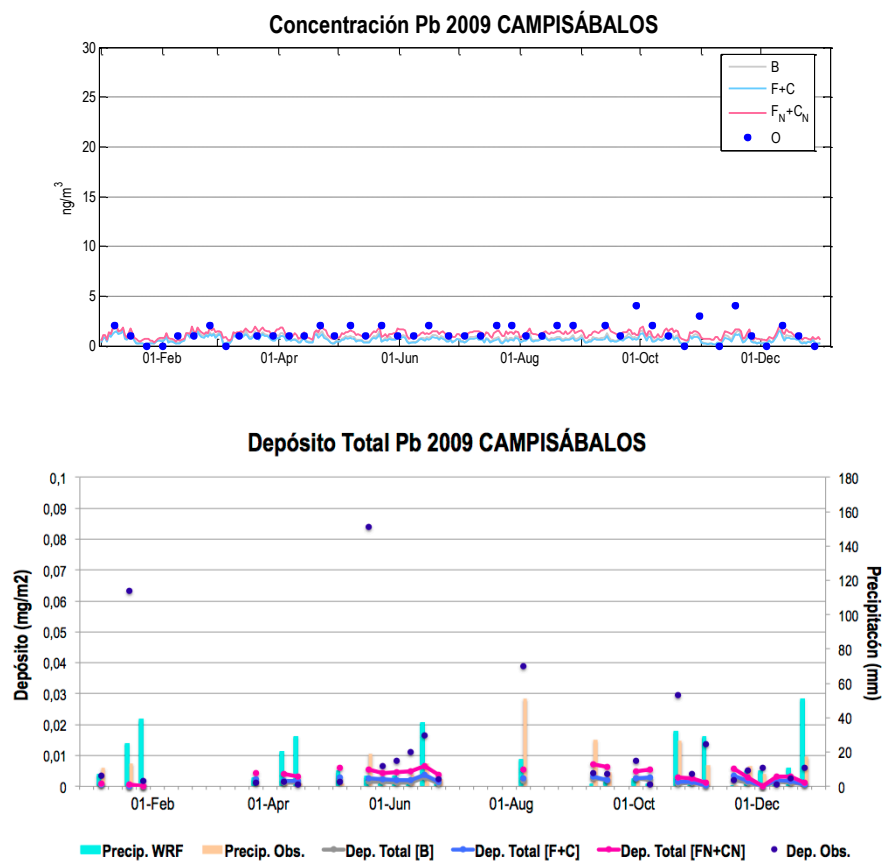


Figura 5.55. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Campisábalos para Pb (2009) (parte superior). Se incluye también el depósito y la precipitación (parte inferior), simulados y observados.

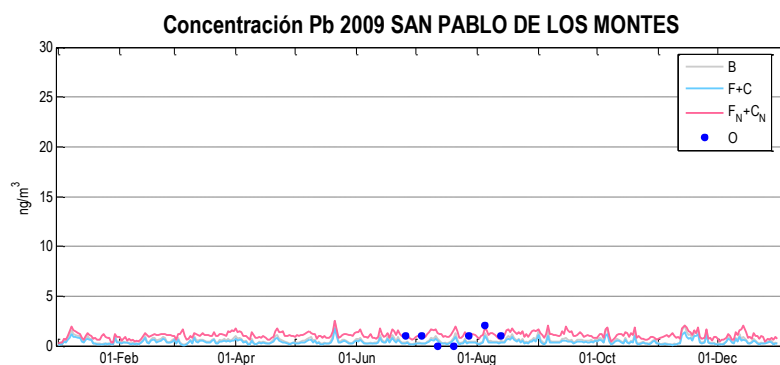


Figura 5.56. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en San Pablo de los Montes para Pb (2009).

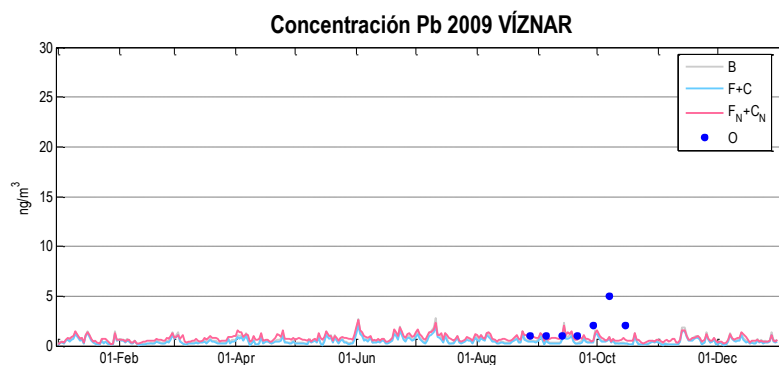


Figura 5.57. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Víznar para Pb (2009).

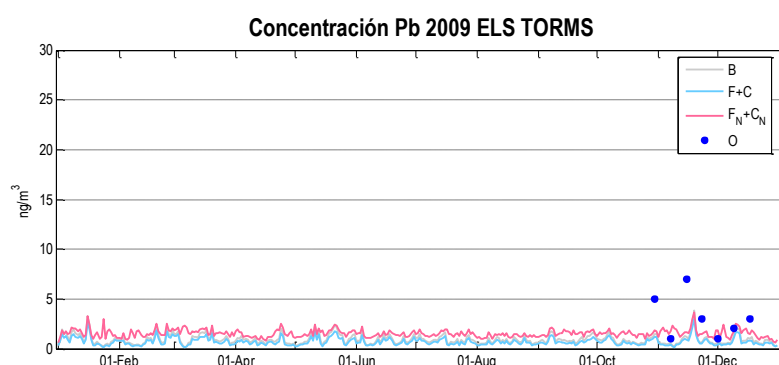


Figura 5.58. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Els Torms para Pb (2009).

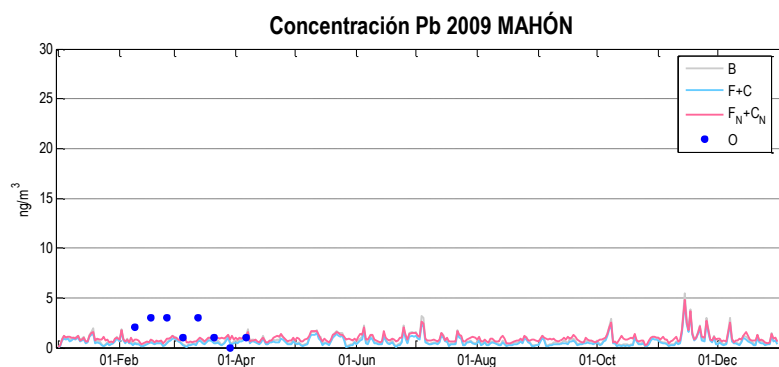


Figura 5.59. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Mahón para Pb (2009).

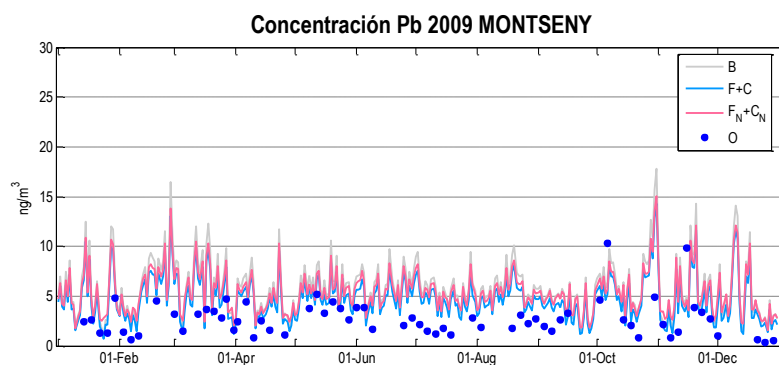


Figura 5.60. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Montseny para Pb (2009).

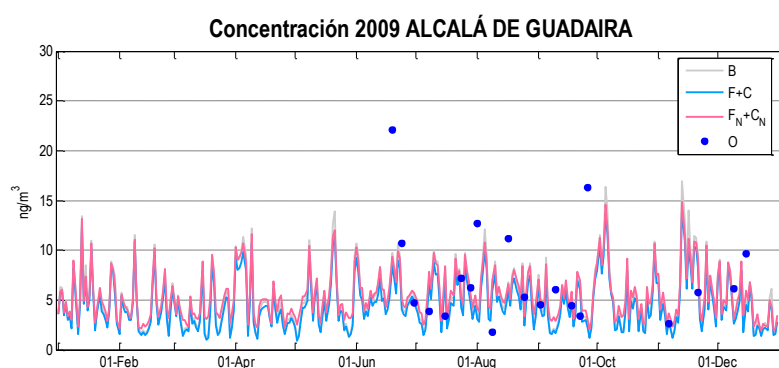


Figura 5.61. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Alcalá de Guadaira para Pb (2009).

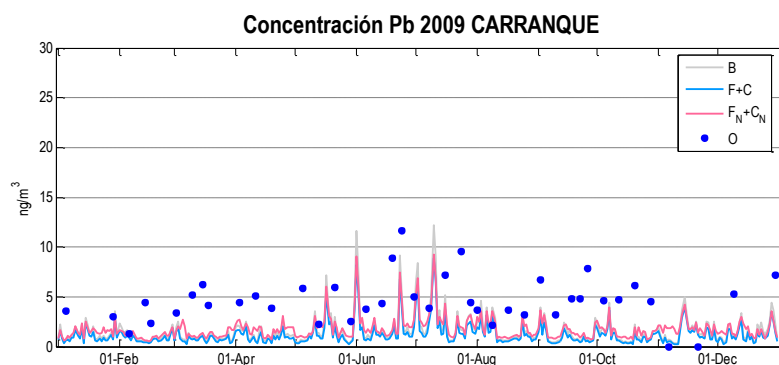


Figura 5.62. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Carranque para Pb (2009).

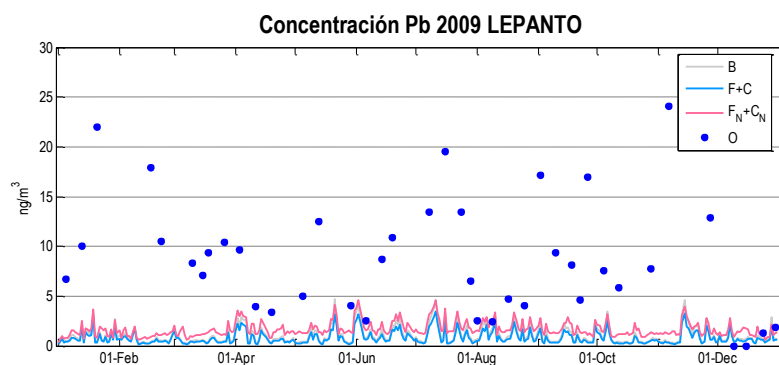


Figura 5.63. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Lepanto para Pb (2009).

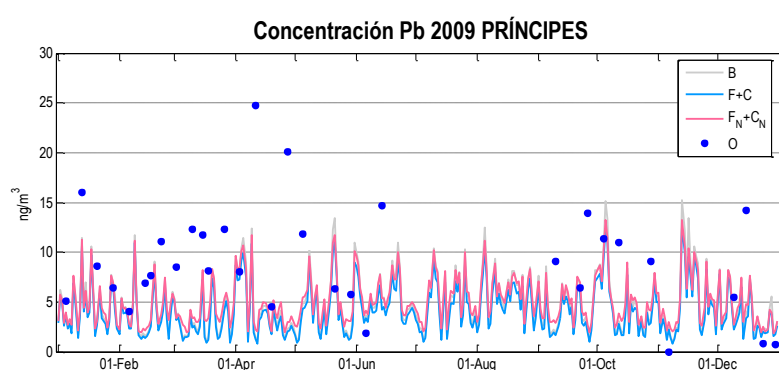


Figura 5.64. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Príncipes para Pb (2009).

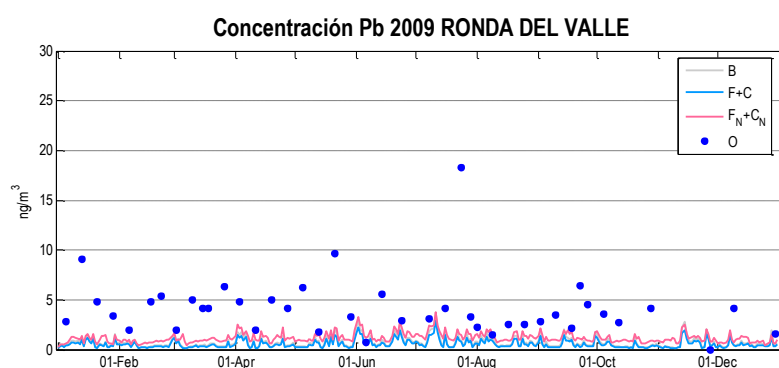


Figura 5.65. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Ronda del Valle para Pb (2009).

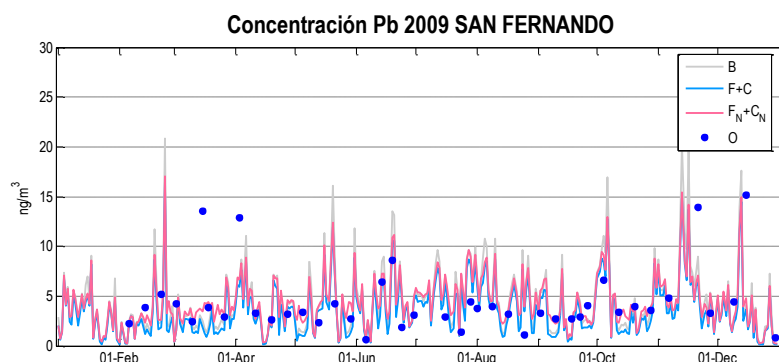


Figura 5.66. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en San Fernando para Pb (2009).

Las series temporales obtenidas para los dominios CAT025 y HU025 varían respecto a las obtenidas para el dominio SP02. En este caso, y tal y como se comentó anteriormente en el apartado 5.2, se ha realizado el análisis tanto con estaciones de fondo como con industriales, y considerando al metal como partículas finas y gruesas. Las diferencias entre la simulación con emisiones naturales y la que no las incluía son ínfimas, a causa de los niveles tan elevados de concentración que alcanza el Pb debido a las emisiones antropogénicas. En Montseny el modelo aporta valores más bajos en el dominio CAT025 (Figura 5.68) que en SP02 (Figura 5.60). Por esta razón, la serie temporal extraída en Montseny ha mejorado considerablemente, puesto que antes se sobreestimaban las observaciones. Además, las simulaciones de las fracciones fina y gruesa por separado reproducen casi exactamente las observaciones de éstas. Por el contrario, en Barcelona han quedado ambas infravaloradas (Figura 5.67), en especial la fracción fina. La desagregación espacial de las emisiones ha situado los máximos en unas celdas donde no se encuentra la fuente original. El máximo de emisión que el modelo localizó al noreste de la estación (apreciable en la Figura 5.25) se encuentra mucho más cercano a la estación en el inventario original del MAGRAMA (anterior a su paso al mallado EMEP). De hecho, en la Figura 5.13 se puede apreciar que en la posición de ese máximo no existe ninguna fuente de emisión importante en el inventario original, y sin embargo aparecen algunas celdas con emisiones de Pb superiores a 30 Mg celda⁻¹. En las series temporales extraídas en las estaciones andaluzas, el modelo se comporta bien en ambas fracciones, con valores muy bajos para las series [C] y [C_N] (de apenas 0-5 ng m⁻³) y más altos para [F] y [F_N] (en ocasiones superiores a 10 ng m⁻³), aunque hay puntos altos que no son reproducidos. En Alcalá de Guadaira la correspondencia entre modelo y observaciones es aceptable, sobre todo para la fracción gruesa (Figura 5.69). Durante los periodos de febrero a abril y de septiembre a noviembre medidos en Príncipes (Figura 5.70), el modelo logra alcanzar los valores más altos,

algo que en la simulación realizada para SP02 no ocurría (Figura 5.64) y quedaban infraestimados. En la estación de San Fernando (Figura 5.71), las simulaciones obtenidas para el dominio pequeño han empeorado respecto a SP02, pues en este caso se observa una ligera sobreestimación de las observaciones, algo que no sucedía en la anterior simulación. No obstante, las fracciones fina y gruesa de Pb quedan bastante bien reproducidas por CHIMERE. Por último, en Campus del Carmen, se observa cómo el comportamiento del modelo cambia radicalmente; mientras que en el resto de estaciones apenas subía de 20 ng m^{-3} , en este caso se llegan a superar los 100 ng m^{-3} en las simulaciones $[F+C]$ y $[F_N+C_N]$. Las dos gráficas revelan que la fracción gruesa queda mejor reproducida que la fina, y que, aunque los valores de Pb en aire son elevados, no lo son tanto como indica el modelo. Las altísimas emisiones que aparecían en la Figura 5.13 (correspondidas en este caso por una también importante fuente en el inventario original del MAGRAMA) han llevado a CHIMERE a simular estos valores de concentración tan elevados.

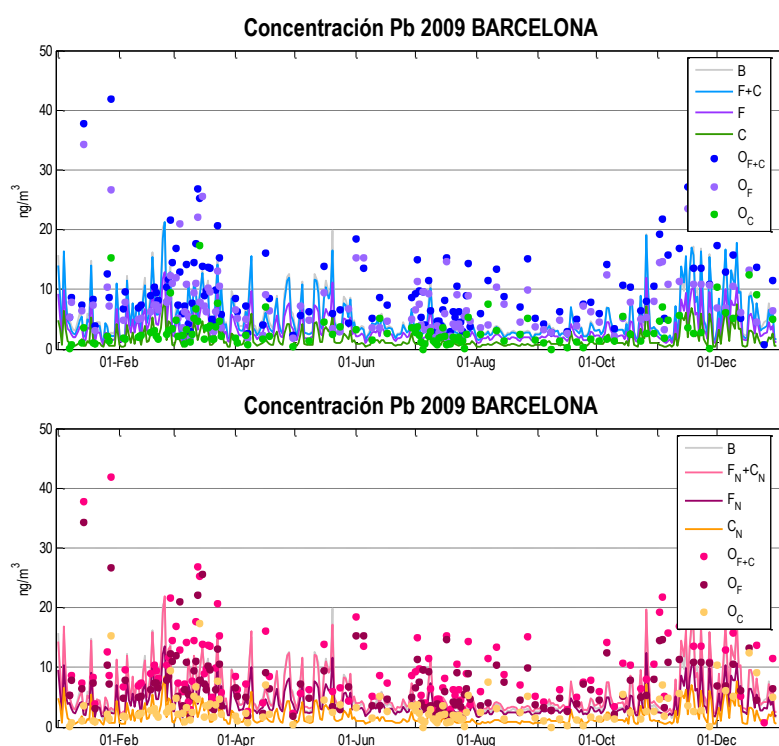


Figura 5.67. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en CAT025 ($[B]$ vs $[F+C]$ superior, y $[B]$ vs $[F_N+C_N]$ inferior) y observaciones medidas en Barcelona para Pb (2009).

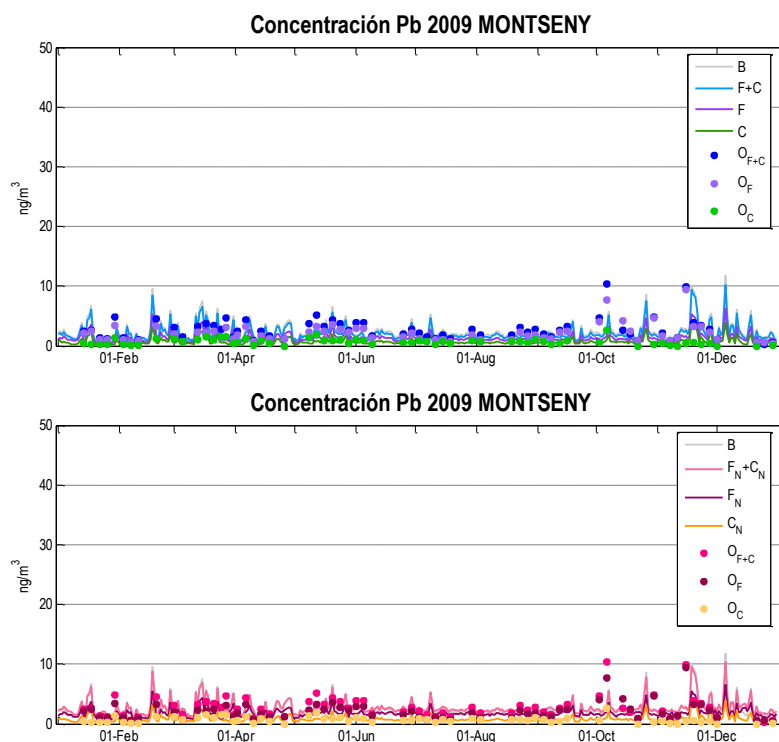


Figura 5.68. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en CAT025 ([B] vs [F+C] superior, y [B] vs [F_N+C_N] inferior) y observaciones medidas en Montseny para Pb (2009).

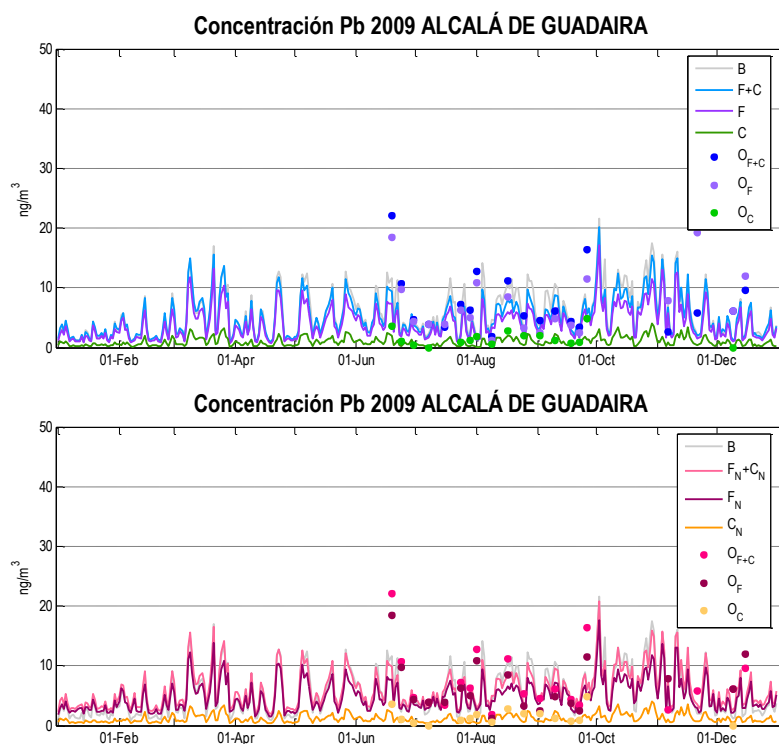


Figura 5.69. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] superior, y [B] vs [F_N+C_N] inf.) y observaciones medidas en Alcalá de Guadaira para Pb (2009).

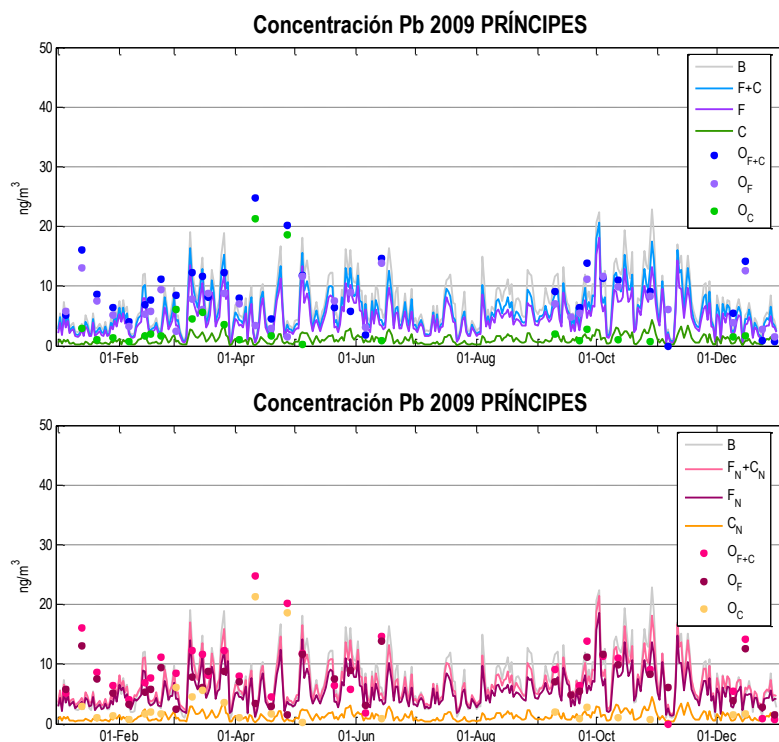


Figura 5.70. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] superior, y [B] vs [F_N+C_N] inferior) y observaciones medidas en Príncipes para Pb (2009).

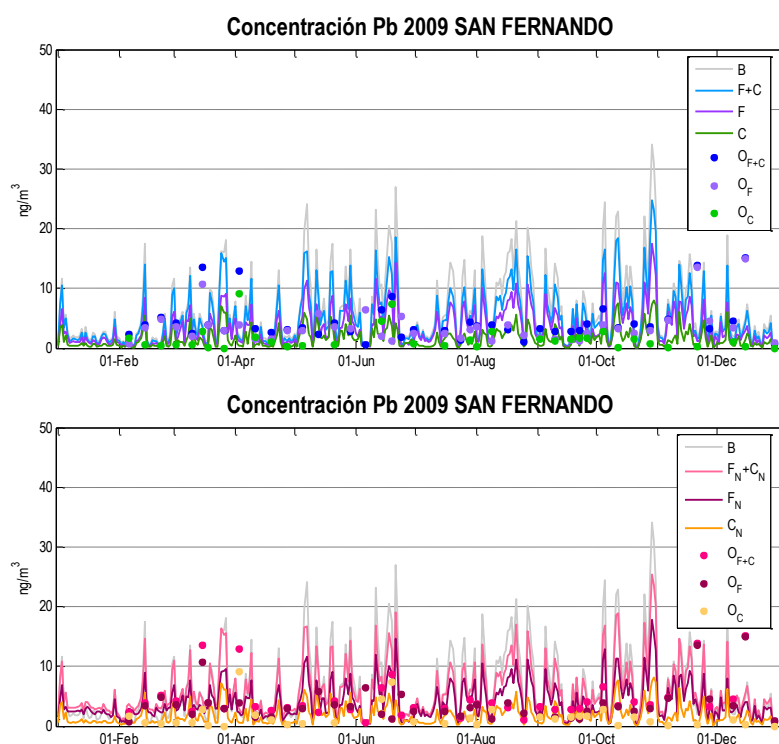


Figura 5.71. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] superior, y [B] vs [F_N+C_N] inferior) y observaciones medidas en San Fernando para Pb (2009).

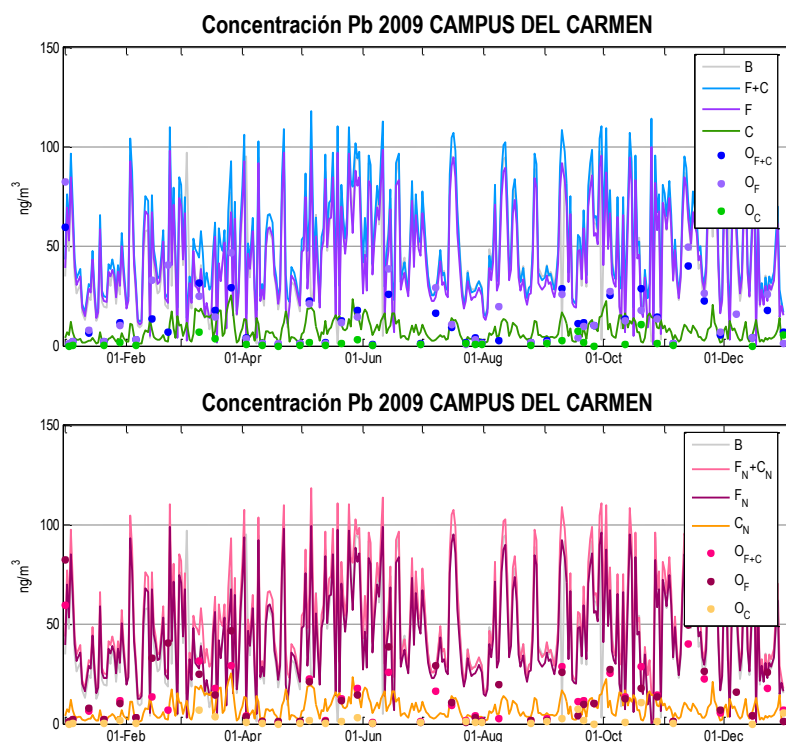


Figura 5.72. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] sup., y [B] vs [F_N+C_N] inf.) y observaciones medidas en Campus del Carmen para Pb (2009).

Los estadísticos para las distintas simulaciones aparecen reflejados en la Tabla 5.9. Esta tabla incluye la media ponderada de los valores obtenidos para las distintas estaciones, mientras que en el Anexo G se presentan las estadísticas de cada estación individualmente. Como ya se explicó en el punto 5.2.2, la simulación se considera aceptable si MFB es igual o inferior a $\pm 60\%$ y MFE igual o inferior a 75%. Las simulaciones que se realizaron para SP02 con estaciones de fondo arrojan unos valores estadísticos mejores cuando estaban consideradas las emisiones naturales (simulación [F_N+C_N]), que cuando no lo estaban, pues los valores de estas métricas se encuentran dentro del rango de confianza. Para el dominio catalán CAT025, también se han obtenido mejores resultados en esta simulación, pasando el MFB de -35% en la simulación base, a -24% en [F_N+C_N], y el MFE de 63% a 58%. Comparando las fracciones fina y gruesa entre ellas, cabe destacar que en el caso del Pb, el modelo ha reproducido mejor la segunda en ambas simulaciones en este dominio. Los estadísticos obtenidos para el dominio HU025 son peores, y además analizando los valores positivos del BIAS y el MFB del total y la fracción fina, se deduce que el modelo sobrestimaba las observaciones, al contrario que en SP02 y CAT025, aunque, como se verá seguidamente, estos resultados del dominio andaluz están condicionados por la estación de Campus del Carmen. En esta ocasión también la fracción gruesa ha sido mucho mejor reproducida que las demás, pues el RMSE de las demás

simulaciones casi duplica el de ésta. En el caso del Pb, los resultados del modelo han sido mejores para los dominios a alta resolución que para SP02.

Tabla 5.9. Valores estadísticos medios de Pb para cada simulación calculados con los distintos conjuntos de estaciones de medida de calidad del aire.

SIMULACIÓN	BIAS ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)	MFB (%)	MFE (%)	RMSE ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)
FONDO SP02 [B]	-4.019	-59	85	8.7
FONDO SP02 [F+C]	-4.840	-74	94	9.0
FONDO SP02 [F_N+C_N]	-4.211	-48	74	8.6
CAT025 [B]	-2.970	-35	63	6.2
CAT025 [F+C]	-3.291	-43	66	6.3
CAT025 [F]	-2.900	-53	68	5.1
CAT025 [C]	-0.875	-26	73	2.4
CAT025 [F_N+C_N]	-2.638	-24	58	6.0
CAT025 [F_N]	-2.352	-30	57	4.9
CAT025 [C_N]	-0.770	-16	69	2.3
HU025 [B]	11.900	29	96	27.0
HU025 [F+C]	12.823	20	100	28.5
HU025 [F]	10.921	12	96	20.4
HU025 [C]	-1.399	10	108	13.9
HU025 [F_N+C_N]	13.676	38	89	28.5
HU025 [F_N]	11.616	29	86	20.4
HU025 [C_N]	-1.238	24	102	13.8

La Tabla 5.10 contiene los resultados de los estadísticos detallados para cada estación, en las simulaciones de CAT025 y HU025, según proceda. Una visión general nos muestra que las simulaciones han sido aceptables en todos los casos y para todas las estaciones, a excepción de Campus del Carmen, pues su MFB es muy superior a $\pm 60\%$ y su MFE casi duplica el valor de confianza de 75%. El RMSE de esta estación también es el que más se aleja de 0. La estación de Barcelona aparece con mejores resultados en la simulación [F_N+C_N], con un MFB de -42%, frente a -50% en [B] o -56% en [F+C]. Además, al diferenciar los tamaños, se observa que la fracción gruesa de Pb ha sido mejor representada que la fina. En Montseny ocurre lo contrario, pues los valores de MFB y MFE han pasado de -3% y 54%, respectivamente, en la simulación base, a 12% y 51% en la simulación con emisiones naturales; el valor del Bias revela que el aumento de concentración producido por la consideración de las emisiones naturales ha dado lugar al paso desde una leve infraestimación, a una también leve sobreestimación. La simulación [F_N+C_N] ha resultado bastante buena en la estación de Alcalá de Guadaira, pues MFB presenta un valor de -35%, mientras que en [F+C] este valor era de -61%. Tanto la fracción fina de Pb como la gruesa, han quedado mejor simuladas en la configuración [F_N+C_N]. La estación de Príncipes también presenta estadísticas aceptables, aunque llama la atención su RMSE de casi 25 ng m^{-3} en la mayoría de los casos; no obstante, mejora considerablemente cuando aislamos la fracción fina en las dos simulaciones. San Fernando obtiene resultados

excelentes en $[F_N+C_N]$ en cuanto a los valores de Bias, MFB y RMSE, mientras que para MFE se supera el 70% en todos los casos, a excepción de $[F_N+C_N]$.

Tabla 5.10. Valores estadísticos de Pb para cada simulación calculados en las distintas estaciones de medida de calidad del aire (en ng m^{-3})

SIMUL.	ESTACIÓN	MOD.	OBS.	σ_M	σ_O	BIAS	MFB	MFE	RMSE
[B]	Barcelona	5.65	9.97	3.92	6.56	-4.325	-50%	68%	8.3
	Montseny	2.42	2.68	1.49	1.80	-0.260	-3%	54%	2.1
	Alcalá de G.	4.34	8.61	3.09	7.34	-4.273	-53%	80%	8.5
	Príncipes	7.32	13.16	5.24	22.30	-5.842	-27%	69%	24.1
	San Fernando	6.53	4.40	6.73	3.36	2.131	3%	79%	7.8
	Campus del C.	54.41	13.89	36.42	20.94	40.521	131%	136%	55.0
[F+C]	Barcelona	5.33	9.97	3.79	6.56	-4.647	-56%	71%	8.4
	Montseny	2.11	2.68	1.36	1.80	-0.579	-17%	56%	2.1
	Alcalá de G.	3.84	8.61	2.45	7.34	-4.775	-61%	84%	8.6
	Príncipes	5.91	13.16	4.25	22.30	-7.250	-45%	74%	24.2
	San Fernando	5.18	4.40	5.23	3.36	0.785	-15%	81%	6.2
	Campus del C.	59.68	13.89	39.73	20.94	45.794	135%	139%	60.7
[F]	Barcelona	3.56	7.54	2.35	5.36	-3.980	-62%	72%	6.9
	Montseny	1.36	2.10	0.80	1.51	-0.740	-32%	56%	1.7
	Alcalá de G.	3.09	8.79	1.87	8.38	-5.707	-71%	85%	10.2
	Príncipes	4.64	6.90	3.33	3.38	-2.258	-45%	68%	4.4
	San Fernando	3.45	3.60	3.36	2.95	-0.148	-24%	84%	4.6
	Campus del C.	52.50	14.49	34.46	16.57	38.010	122%	129%	51.1
[C]	Barcelona	1.74	3.06	1.47	2.78	-1.321	-44%	73%	3.1
	Montseny	0.76	0.71	0.60	0.50	0.054	12%	71%	0.8
	Alcalá de G.	0.84	1.71	0.72	1.24	-0.878	-68%	83%	1.4
	Príncipes	1.24	8.64	1.01	25.51	-7.399	-60%	95%	26.7
	San Fernando	1.62	1.54	1.84	1.96	0.076	4%	94%	2.7
	Campus del C.	7.60	5.64	5.22	20.96	1.961	121%	142%	21.8
[F _N +C _N]	Barcelona	6.00	9.97	3.74	6.56	-3.977	-42%	61%	8.0
	Montseny	2.73	2.68	1.26	1.80	0.041	12%	51%	2.0
	Alcalá de G.	4.85	8.61	2.21	7.34	-3.766	-35%	63%	8.1
	Príncipes	6.86	13.16	4.13	22.30	-6.299	-27%	65%	24.0
	San Fernando	6.04	4.40	5.05	3.36	1.645	15%	61%	6.1
	Campus del C.	60.39	13.89	39.74	20.94	46.502	136%	140%	61.2
[F _N]	Barcelona	4.13	7.54	2.30	5.36	-3.410	-46%	60%	6.5
	Montseny	1.86	2.10	0.73	1.51	-0.237	-2%	73%	1.6
	Alcalá de G.	3.90	8.79	1.66	8.38	-4.891	-47%	68%	9.8
	Príncipes	5.41	6.90	3.23	3.38	-1.488	-24%	54%	4.0
	San Fernando	4.16	3.60	3.21	2.95	0.553	6%	70%	4.4
	Campus del C.	53.08	14.49	34.47	16.57	38.591	123%	130%	51.5
[C _N]	Barcelona	1.84	3.06	1.47	2.78	-1.221	-37%	69%	3.1
	Montseny	0.88	0.71	0.58	0.50	0.170	29%	67%	0.8
	Alcalá de G.	1.02	1.71	0.69	1.24	-0.692	-42%	66%	1.3
	Príncipes	1.41	8.64	1.01	25.51	-7.230	-46%	86%	26.7
	San Fernando	1.79	1.54	1.81	1.96	0.249	24%	92%	2.7
	Campus del C.	7.73	5.64	5.23	20.96	2.086	122%	143%	21.8

Para este metal se ha realizado una comparación con los resultados obtenidos para 2009 por Ilyin et al. (2011), con el modelo MSCE-HM. Es interesante indicar que este modelo (el cual considera emisiones naturales), debido a problemas de subestimación de los valores observados, incluye un factor de enriquecimiento que aumenta los niveles de resuspensión del metal, y que depende del uso de suelo. En la Figura 5.73 se ha representado la concentración media anual en aire y el depósito total acumulado en 2009 con una escala idéntica a la utilizada en dicha publicación (Figura 3.8 en la publicación de Ilyin et al., 2011), así como la concentración medida en Niembro y Campisábalos. Puede observarse cómo, tanto en concentración como en depósito, en la simulación $[F_N+C_N]$, CHIMERE arroja los valores más próximos a los resultados de Ilyin et al. (2011), resultado esperable ya que el modelo MSCE-HM incluye emisiones naturales. En el caso de Niembro, tanto CHIMERE como el modelo MSCE-HM de EMEP presentan valores en el mismo rango que las observaciones; sin embargo, la escala del mapa de Ilyin et al. (2011) no permite saber con certeza si en Campisábalos se reproducen los valores medidos, mientras que la configuración $[F_N+C_N]$ de CHIMERE reproduce de forma acertada el registro observado. Esto no sucede para las otras dos configuraciones, pues en ambos casos queda infraestimada. La publicación de Ilyin et al. (2011) no incluye observaciones para el depósito, y las series temporales mostradas en este trabajo no permiten evaluar de forma acertada los mapas anuales a causa de su baja cobertura temporal. No obstante, dichas series temporales de depósito de CHIMERE en Niembro y Campisábalos revelaron una importante infraestimación, de modo que es altamente probable que los valores calculados por EMEP se acerquen más a las observaciones que los de CHIMERE, considerablemente más bajos.

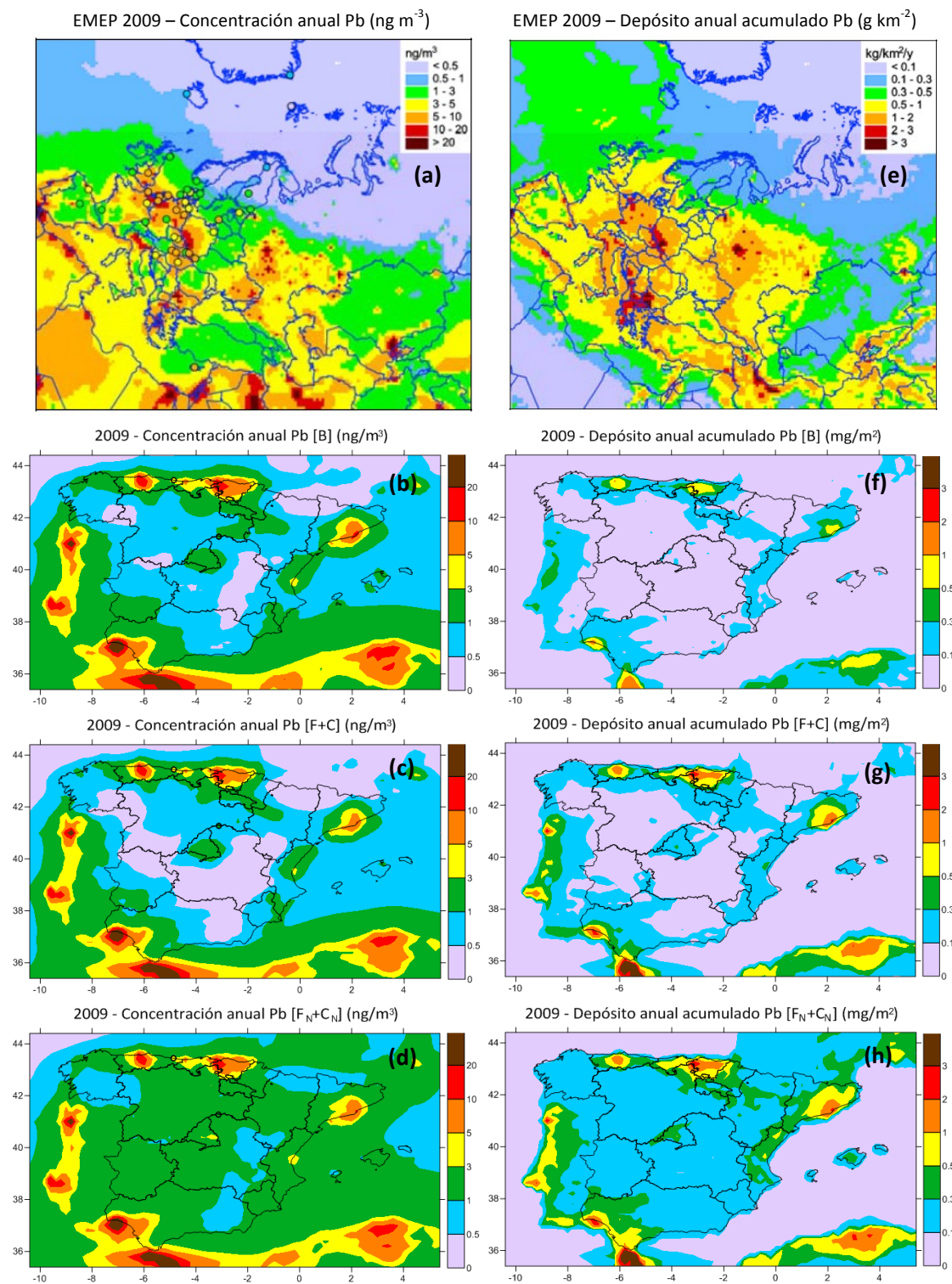


Figura 5.73. Comparación gráfica entre la concentración anual y el depósito de Pb obtenidos por Ilyin et al. (2011) y CHIMERE, para el año 2009. A la izquierda se muestra la concentración (a,b,c,d) y a la derecha el depósito (e,f,g,h).

El modelo CHIMERE logró reproducir los valores medidos para el Cd en la mayoría de las estaciones. En este caso, apenas se aprecia diferencia entre la simulación con emisiones naturales y las demás, pues la cantidad de Cd que se fijó para el suelo era muy baja. Tal y como sucedía para el Pb, existe un grupo de estaciones que presentan unas observaciones más bajas (Campisábalos, San Pablo de los Montes, Víznar, Els Torms, Mahón y Ronda del Valle), donde durante la mayor parte del año los registros no superan 0.1 ng m^{-3} , y otro grupo con valores anormalmente altos (Príncipes y Lepanto, especialmente en esta última, donde casi todas las observaciones medidas superan los 0.2 ng m^{-3}); el resto de estaciones (Niembro, Montseny, Alcalá de Guadaira, Carranque, y San Fernando) presentan medidas de concentración en aire con valores intermedios, por debajo de 0.2 ng m^{-3} durante casi todo el año. A excepción de cuatro puntos aislados, la correspondencia entre las simulaciones y las medidas de concentración en la estación de Campisábalos (Figura 5.75) es excelente. Por el contrario en Niembro (Figura 5.74) se observa que el modelo queda por encima de las observaciones. El depósito acumulado de Cd en esta estación aparece gravemente infravalorado por el modelo, pues éste sólo ha conseguido reproducir los valores bajos; por el contrario, en Campisábalos la simulación del depósito se acerca más a los valores observados. En San Pablo de los Montes (Figura 5.76), la serie temporal que mejor parece reproducir las observaciones es [F+C], pues [F_N+C_N] aparece por encima de las mismas; aun así, existe una medida mucho mayor que las demás, de aproximadamente 0.15 ng m^{-3} , que no es alcanzada por ninguna de las simulaciones. La baja cobertura temporal de esta estación impide saber la frecuencia de este tipo de episodios a lo largo del año. Algo similar ocurre en Víznar y Mahón (Figuras 5.77 y 5.79, respectivamente), donde sólo un registro se aleja de la simulación. Els Torms (Figura 5.78) presenta también buena correspondencia, en este caso también mejor para la simulación sin emisiones naturales [F+C]. Las series temporales extraídas en la estación de Montseny (Figura 5.80) muestran una ligera sobreestimación de las observaciones. Cabe señalar que en la simulación base se alcanzaron valores más altos que en las otras dos ([F+C] y [F_N+C_N]), lo que ha mejorado ligeramente los resultados. Esto es debido al depósito, pues es mucho menor en la simulación [B], lo que ha llevado a obtener concentraciones menores en el aire en las simulaciones [F+C] y [F_N+C_N]. El conjunto de estaciones andaluzas presenta unas características similares para el Cd a las que se daban en el caso del Pb. Las situadas en la zona este (Carranque, Lepanto y Ronda del Valle) muestran una clara infraestimación del modelo respecto a las observaciones, en especial en Lepanto; ello pudiera deberse a una también infraestimación de las emisiones originales, pues según se observa en el mapa de la Figura

5.14, esa región aparece sin valores destacables según el reparto realizado por CHIMERE, y sin embargo sí existen fuentes de Cd (círculos rojos en la figura). Estas fuentes no presentaban flujos muy altos (apenas varios kg al año). Cabría plantearse la posibilidad de que ocurra algo semejante al Cr, pues la comparativa de emisiones con las presentadas en el estudio de Chen et al. (2013) mostraba grandes diferencias entre ambas, siendo mucho menores las consideradas en el inventario del MAGRAMA en esa zona. A pesar de ello, en Ronda del Valle (Figura 5.85) existe una buena correspondencia entre modelo y observaciones durante la parte central del año. En Alcalá de Guadaira, Príncipes y San Fernando (Figuras 5.81, 5.84 y 5.86) se observa un buen comportamiento del modelo; las observaciones en estas estaciones apenas superan los 0.5 ng m^{-3} , y el modelo logra reproducirlas, tanto en magnitud como en variabilidad temporal. Es destacable la estación de San Fernando, donde CHIMERE presenta un pico a finales de julio que se corresponde casi de forma exacta con una observación.

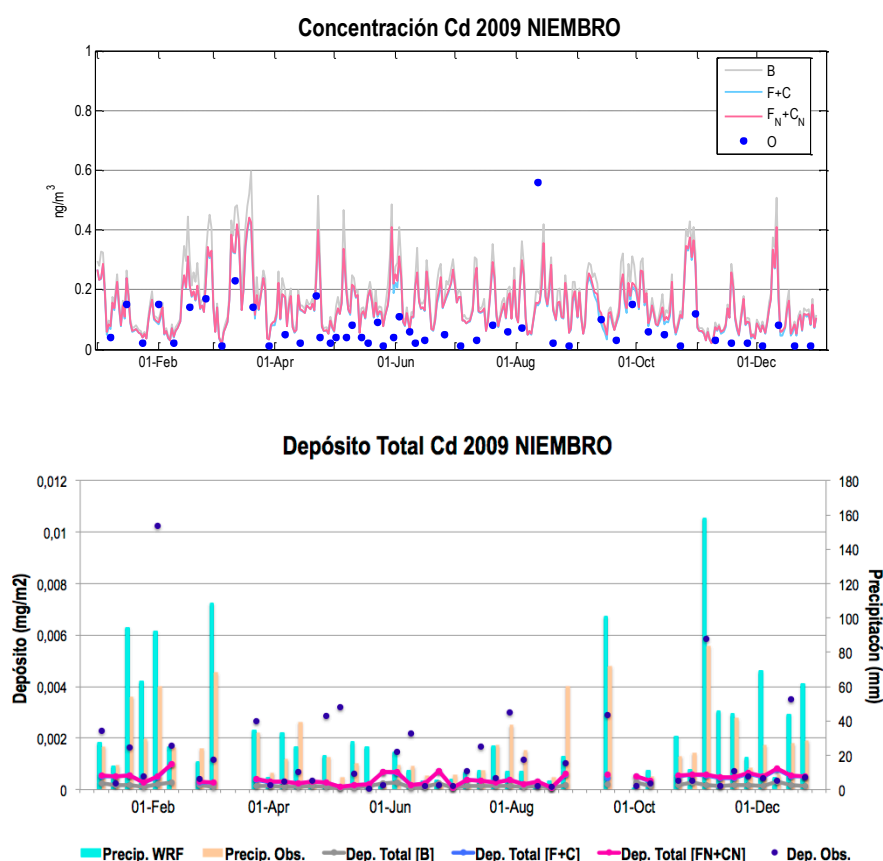


Figura 5.74. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Niembro para Cd (2009) (parte superior). Se incluye también el depósito y la precipitación (parte inferior), simulados y observados.

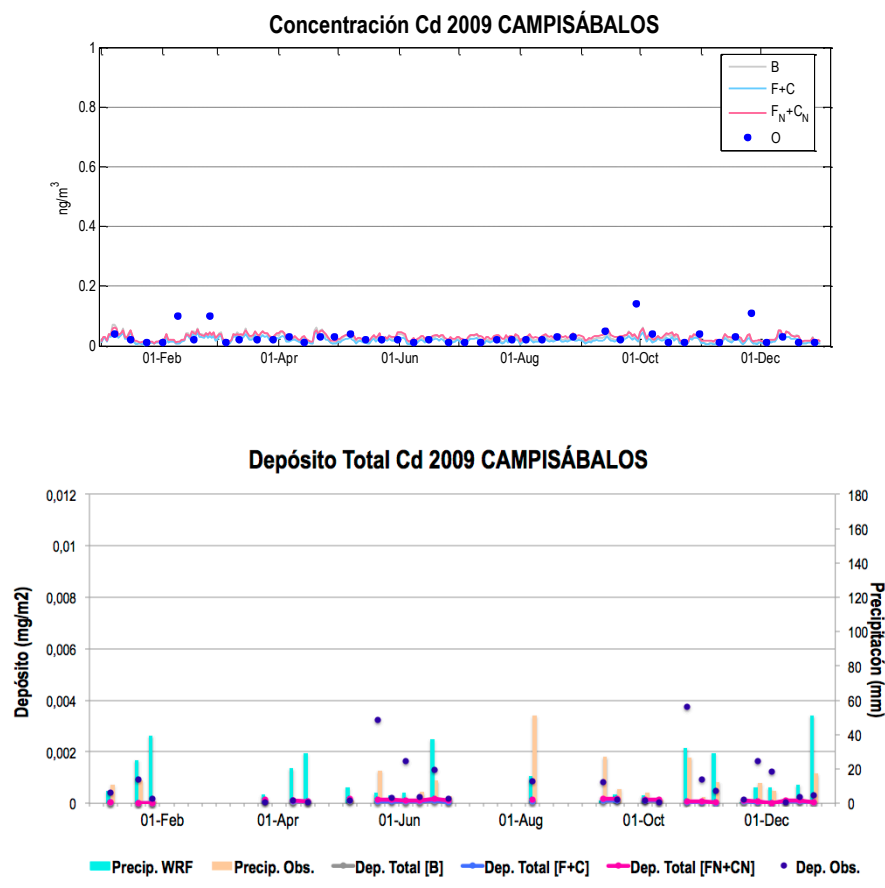


Figura 5.75. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Campisábalos para Cd (2009) (parte superior). Se incluye también el depósito y la precipitación (parte inferior), simulados y observados.

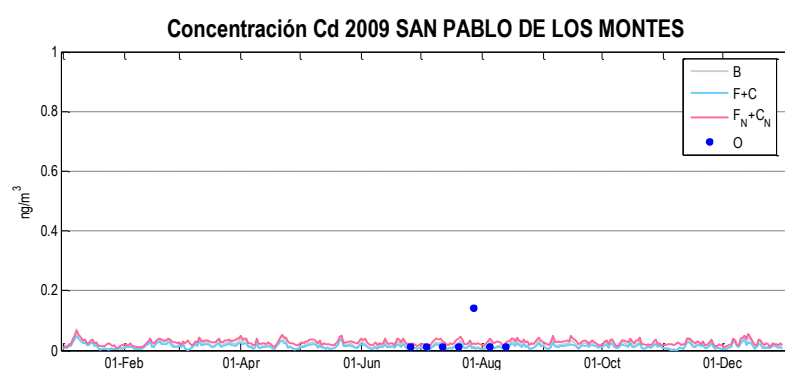


Figura 5.76. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en San Pablo de los Montes para Cd (2009).

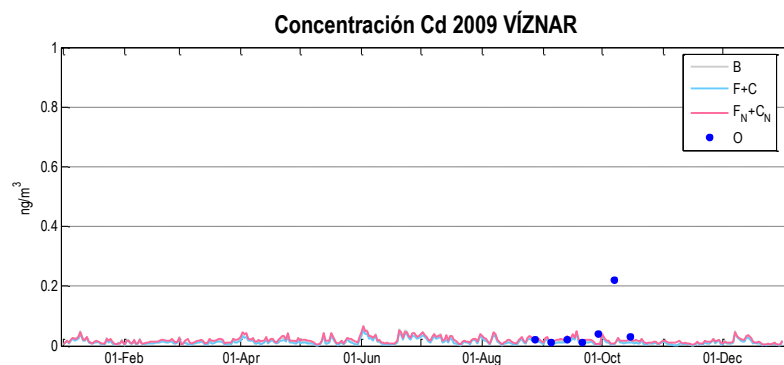


Figura 5.77. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Víznar para Cd (2009).

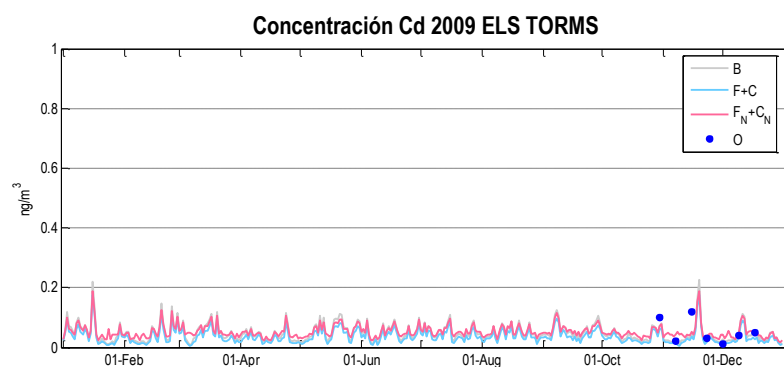


Figura 5.78. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Els Torms para Cd (2009).

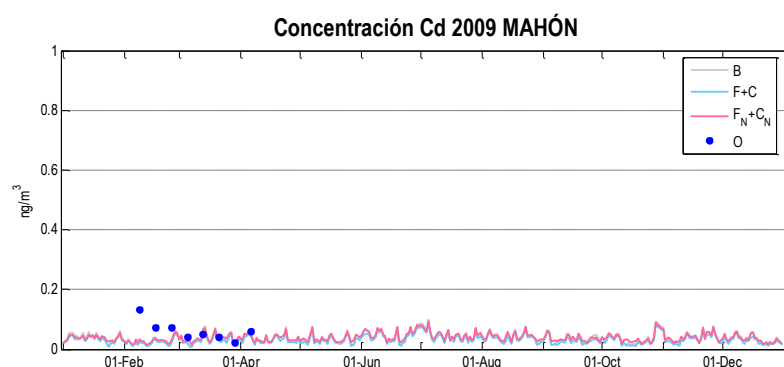


Figura 5.79. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Mahón para Cd (2009).

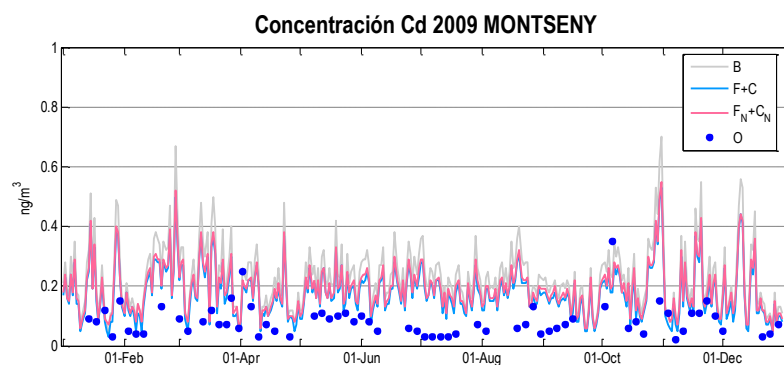


Figura 5.80. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Montseny para Cd (2009).

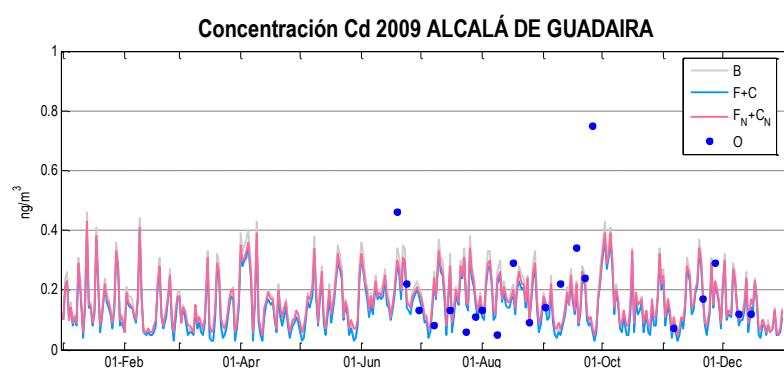


Figura 5.81. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Alcalá de Guadaira para Cd (2009).

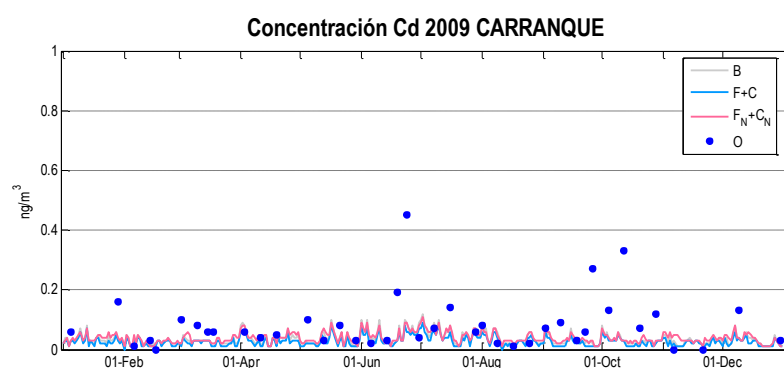


Figura 5.82. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Carranque para Cd (2009).

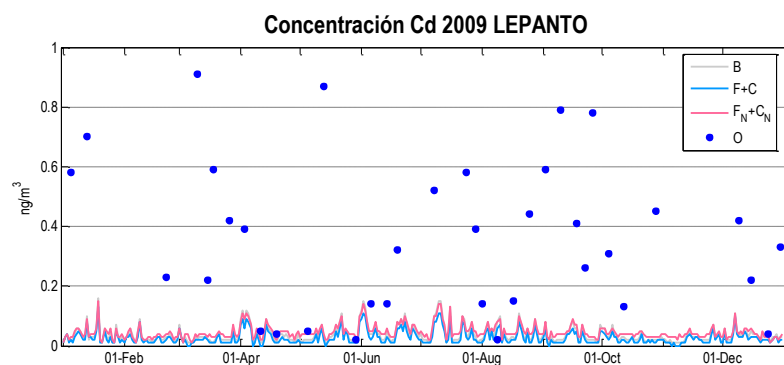


Figura 5.83. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Lepanto para Cd (2009).

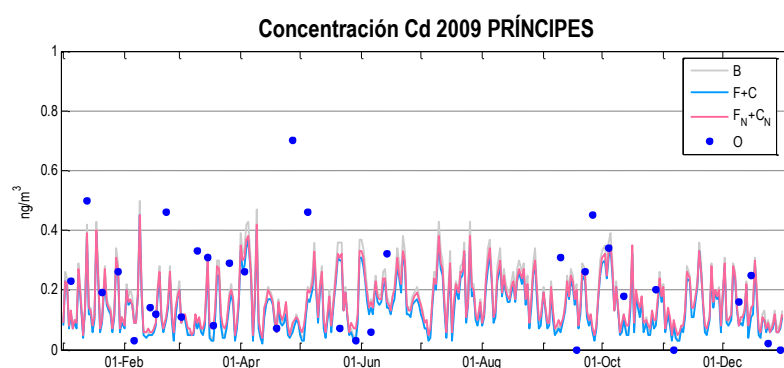


Figura 5.84. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Príncipes para Cd (2009).

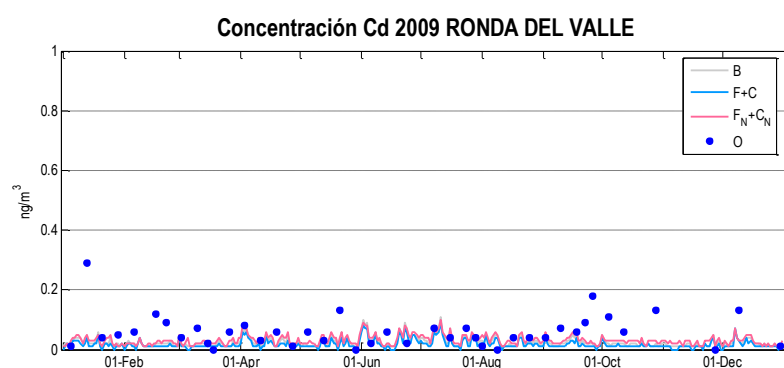


Figura 5.85. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Ronda del Valle para Cd (2009).

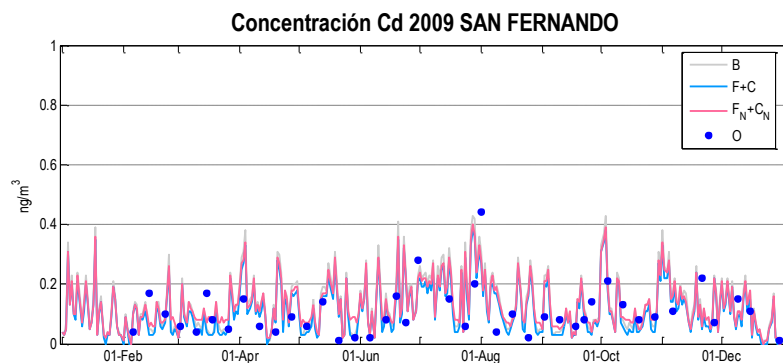


Figura 5.86. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en San Fernando para Cd (2009).

Atendiendo a las series temporales de los dominios pequeños (Figuras 5.87 – 5.92), las simulaciones presentan de forma general buenos resultados. En Barcelona (Figura 5.86), la fracción fina queda bien reproducida por el modelo, mientras que la gruesa aparece ligeramente por encima de las medidas registradas (esta sobreestimación es la que provoca que las sumas [F+C] y [F_N+C_N] aparezcan tan altas durante la primera mitad del año). En la Figura 5.88, Montseny, los resultados obtenidos se corresponden de forma aceptable con las observaciones, habiendo mejorado respecto a la simulación de SP02, que quedaba sobreestimada. La estación de Alcalá de Guadaira (Figura 5.89) muestra resultados similares a los encontrados para las simulaciones del dominio SP02 (Figura 5.81), aunque es destacable el pico que aparece a principios de octubre, que antes no existía; este máximo queda muy cerca de las observaciones también elevadas que se registraron a finales de septiembre, de modo que aumentar la resolución ha llevado al modelo a identificar estos valores elevados de Cd en el aire. En Campus del Carmen sucede lo mismo que ocurría para el Pb, y es que el modelo casi ha duplicado la serie temporal, dejando muy por debajo las observaciones medidas allí (Figura 5.92). En ella se registran unos niveles de Cd de hasta 4 ng m⁻³, inusualmente altos comparados con el resto, que apenas llegaban a los 2 ng m⁻³. Este comportamiento se explica por la cercanía de esta estación a una de las zonas industriales más importantes de España, en Huelva, con altas emisiones de metales pesados a la atmósfera. La Figura 5.14 muestra el reparto realizado por el modelo de las emisiones, habiendo otorgado unos valores medios de 0.5-1 Mg celda⁻¹ de Cd emitido en los alrededores de Campus del Carmen; sin embargo en las celdas más próximas a su localización, este valor aumenta hasta los 2.5 Mg celda⁻¹, alcanzando incluso los 5 Mg celda⁻¹. Este máximo de emisiones podría estar relacionado con los altos niveles estimados por el modelo, pues la desagregación espacial realizada por el preprocesador de emisiones ha desplazado la situación del máximo, alejándolo ligeramente de

su posición en el inventario del MAGRAMA anterior a su paso al mallado EMEP, localizada más al sur. No obstante, es importante señalar que el comportamiento de CHIMERE en este área es consistente con las observaciones, con valores más altos que en el resto de España. En Príncipes y San Fernando (figuras 5.90 y 5.91) los resultados obtenidos son aceptables, de forma que las series de ambas fracciones reproducen bastante bien los valores observados de las mismas. Aun así, existen puntos altos (a principios de año en la primera estación, y a la mitad en la segunda) que el modelo no ha sido capaz de reproducir.

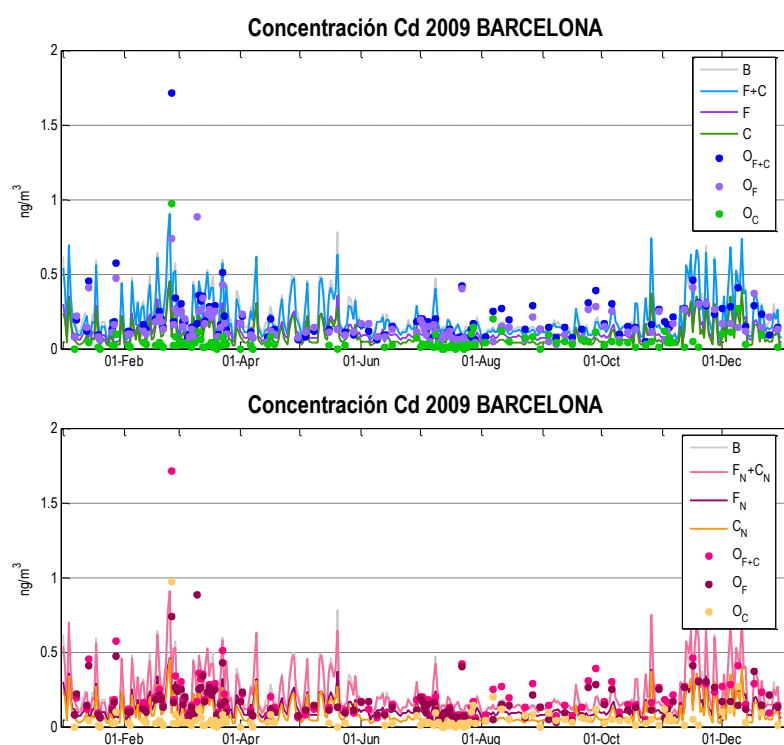


Figura 5.87. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en CAT025 ([B] vs [F+C] superior, y [B] vs [F_N+C_N] inferior) y observaciones medidas en Barcelona para Cd (2009).

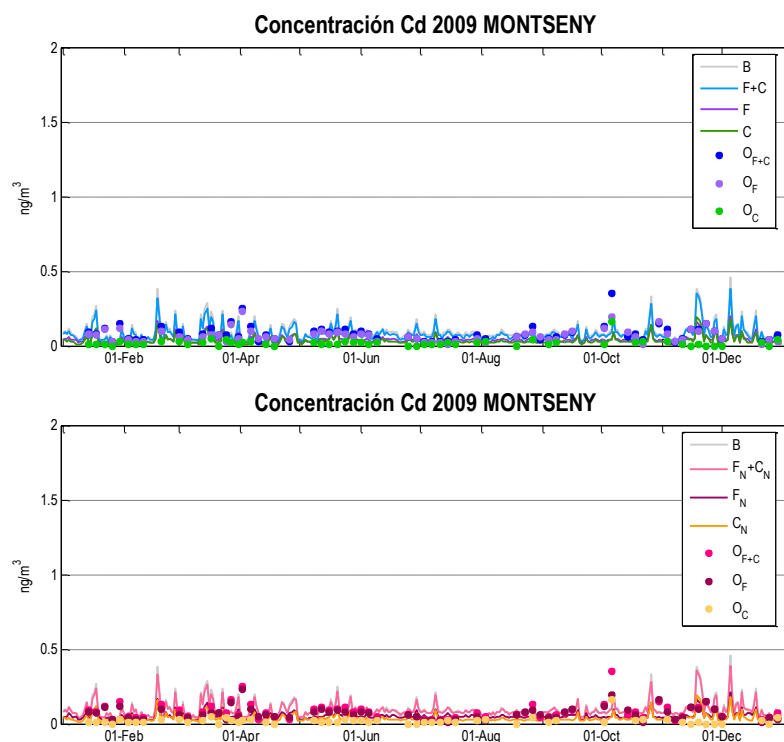


Figura 5.88. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en CAT025 ([B] vs [F+C] superior, y [B] vs [F_N+C_N] inferior) y observaciones medidas en Montseny para Cd (2009).

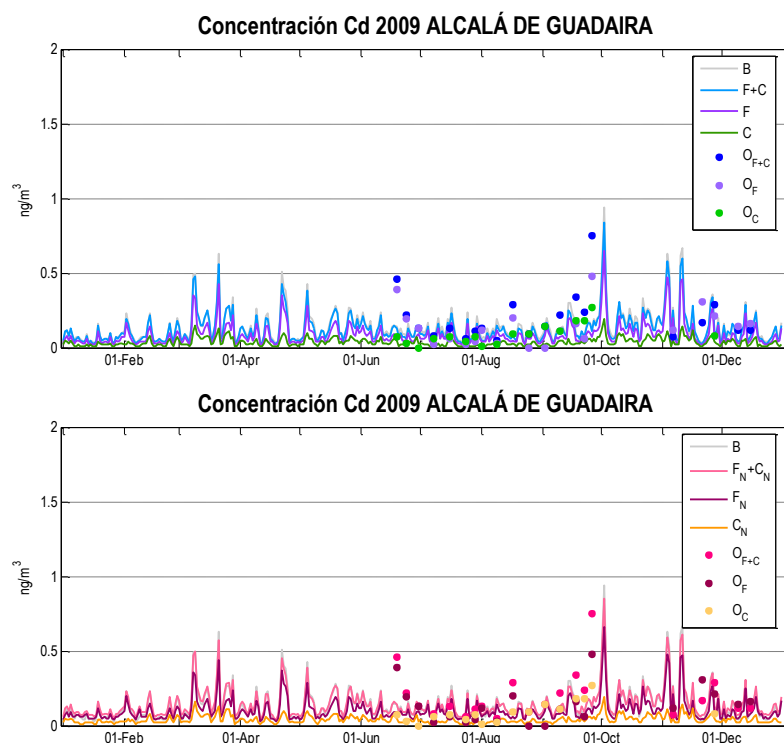


Figura 5.89. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] superior, y [B] vs [F_N+C_N] inf.) y observaciones medidas en Alcalá de Guadaira para Cd (2009).

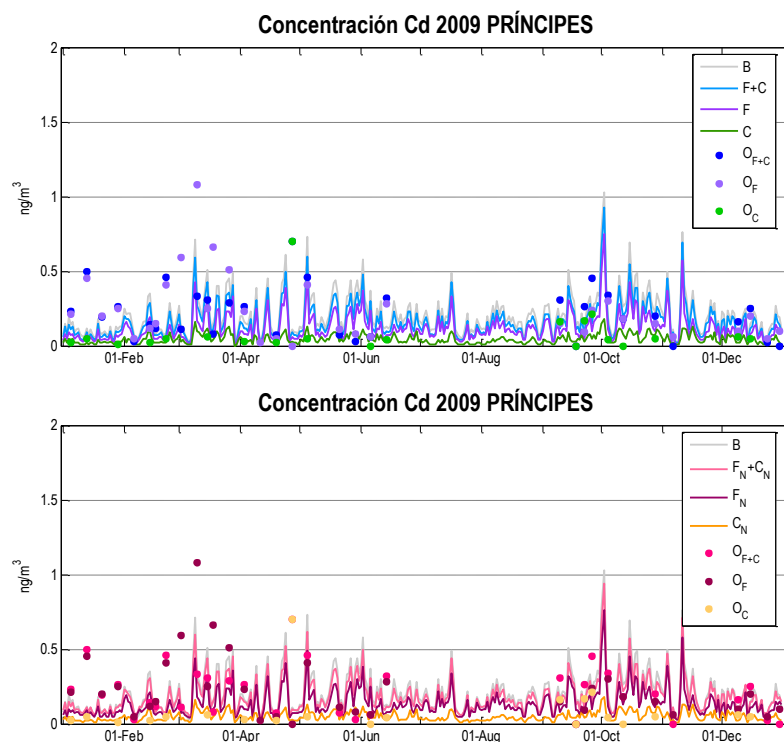


Figura 5.90. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] superior, y [B] vs [F_N+C_N] inferior) y observaciones medidas en Príncipes para Cd (2009).

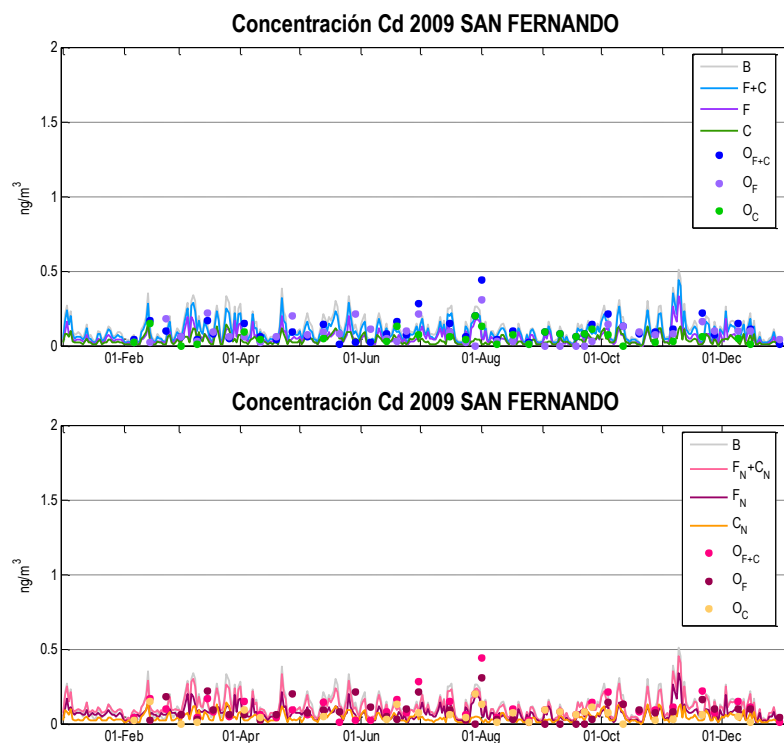


Figura 5.91. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] superior, y [B] vs [F_N+C_N] inferior) y observaciones medidas en San Fernando para Cd (2009).

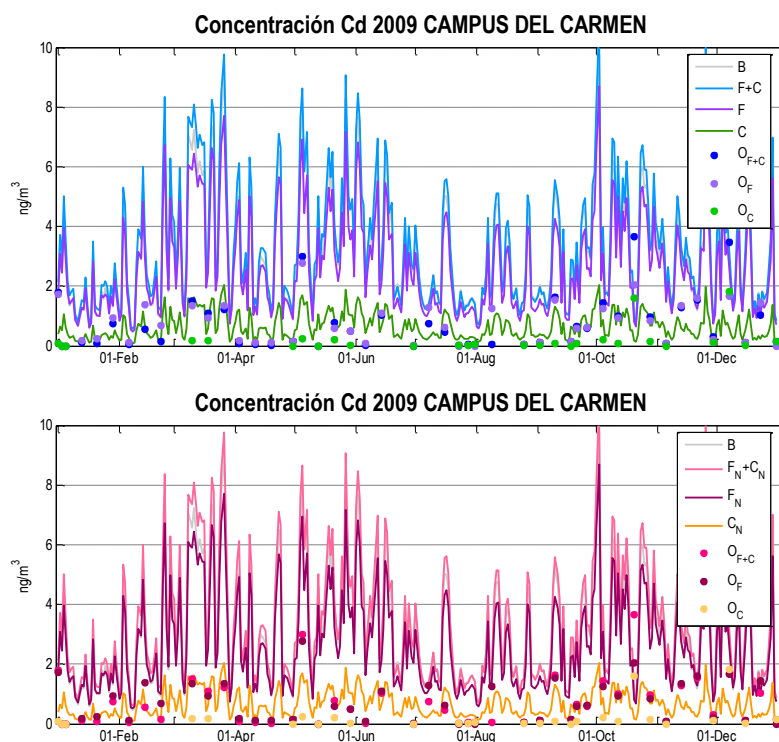


Figura 5.92. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] sup., y [B] vs [F_N+C_N] ainf.) y observaciones medidas en Campus del Carmen para Cd (2009).

Los valores estadísticos medios, calculados como la media ponderada de los valores obtenidos para cada estación, se presentan en la Tabla 5.11. Una rápida comparativa entre los tres dominios muestra que las simulaciones realizadas a alta resolución para el dominio HU025 han dado peores resultados que las que se hicieron para SP02 con estaciones de fondo, y para CAT025 con estaciones de diversos tipos. A pesar de ello, el valor de MFB no sobrepasa el $\pm 60\%$ fijado en ninguno de los casos. MFE debe ser igual o inferior a 75%, algo que sólo sucede en la simulación [F_N+C_N] de SP02, y en todas las realizadas en el dominio catalán (exceptuando la fracción gruesa). Estos valores elevados de MFE en la simulación HU025 son causados por la estación de Campus del Carmen, tal y como se muestra en la Tabla 5.12. En esta ocasión, aunque gráficamente no se apreciaba la diferencia entre las simulaciones con y sin emisiones naturales, los estadísticos muestran una leve mejoría en el MFB de [F_N+C_N] en los dominios a alta resolución. En el Anexo G se presentan los estadísticos individuales de cada estación de fondo utilizada en la evaluación realizada.

Tabla 5.11. Valores estadísticos medios de Cd para cada simulación calculados con los distintos conjuntos de estaciones de medida de calidad del aire.

SIMULACIÓN	BIAS (ng·m ⁻³)	MFB (%)	MFE (%)	RMSE (ng·m ⁻³)
FONDO SP02 [B]	-0.054	-38	73	0.2
FONDO SP02 [F+C]	-0.081	-56	83	0.2
FONDO SP02 [F _N +C _N]	-0.069	-32	70	0.2
CAT025 [B]	0.038	23	54	0.2
CAT025 [F+C]	0.019	11	52	0.2
CAT025 [F]	-0.029	-18	55	0.1
CAT025 [C]	0.032	58	85	0.1
CAT025 [F _N +C _N]	0.032	22	52	0.2
CAT025 [F _N]	-0.018	-36	52	0.1
CAT025 [C _N]	0.034	62	86	0.1
HU025 [B]	0.601	35	89	1.0
HU025 [F+C]	0.660	24	92	1.1
HU025 [F]	0.471	1	95	0.8
HU025 [C]	0.064	-5	100	0.3
HU025 [F _N +C _N]	0.667	37	88	1.1
HU025 [F _N]	0.485	15	88	0.8
HU025 [C _N]	0.067	3	97	0.3

En la Tabla 5.12 aparecen los mismos parámetros estadísticos pero diferenciando cada estación por separado. Tal y como se veía gráficamente, la estación de Campus del Carmen aparece gravemente sobreestimada y con unos valores muy elevados, llegando el MFB a superar 100% en todos los casos. El resto de estaciones presenta mejores resultados, muy próximos a cero en algunas simulaciones. En Barcelona, las observaciones medidas quedaron mejor reproducidas cuando no se consideraron las emisiones naturales, y con mayor exactitud la fracción fina que la gruesa. Alcalá de Guadaira y Príncipes también presentan mejores resultados estadísticos en la simulación [F_N+C_N], mientras que Montseny y San Fernando lo hacen para [F+C], con un MFB de apenas 1% y -7%, respectivamente.

Tabla 5.12. Valores estadísticos de Cd para cada simulación calculados en las distintas estaciones de medida de calidad del aire (en ng m⁻³)

SIMUL.	ESTACIÓN	MOD.	OBS.	σ_M	σ_O	BIAS	MFB	MFE	RMSE
[B]	Barcelona	0.24	0.18	0.15	0.17	0.050	26%	55%	0.2
	Montseny	0.10	0.08	0.57	0.05	0.014	18%	52%	0.1
	Alcalá de G.	0.11	0.20	0.05	0.16	-0.093	-44%	73%	0.2
	Príncipes	0.20	0.30	0.16	0.38	-0.106	-17%	73%	0.4
	San Fernando	0.12	0.11	0.08	0.08	0.014	13%	61%	0.1
	Campus del C.	2.70	0.67	1.93	0.78	2.038	133%	135%	2.6
[F+C]	Barcelona	0.21	0.18	0.15	0.17	0.030	16%	53%	0.2
	Montseny	0.08	0.08	0.05	0.05	-0.001	1%	51%	0.1
	Alcalá de G.	0.09	0.20	0.05	0.16	-0.107	-57%	78%	0.2
	Príncipes	0.16	0.30	0.13	0.38	-0.147	-38%	78%	0.4
	San Fernando	0.10	0.11	0.07	0.08	-0.010	-7%	62%	0.1
	Campus del C.	2.95	0.67	2.13	0.78	2.285	137%	138%	2.9
[F]	Barcelona	0.12	0.15	0.07	0.12	-0.032	-11%	50%	0.1
	Montseny	0.04	0.07	0.02	0.04	-0.024	-31%	62%	0.1
	Alcalá de G.	0.07	0.16	0.04	0.12	-0.089	-52%	93%	0.2
	Príncipes	0.11	0.24	0.10	0.22	-0.136	-63%	83%	0.3
	San Fernando	0.06	0.09	0.05	0.07	-0.036	-37%	79%	0.1
	Campus del C.	2.46	0.78	1.67	0.67	1.674	108%	116%	2.3
[C]	Barcelona	0.09	0.05	0.07	0.10	0.039	63%	92%	0.1
	Montseny	0.04	0.02	0.03	0.02	0.015	47%	68%	0.0
	Alcalá de G.	0.03	0.09	0.02	0.07	-0.066	-93%	98%	0.1
	Príncipes	0.05	0.21	0.03	0.49	-0.163	-33%	85%	0.5
	San Fernando	0.04	0.07	0.02	0.05	-0.027	-34%	80%	0.1
	Campus del C.	0.69	0.18	0.46	0.38	0.508	130%	140%	0.8
[F _N +C _N]	Barcelona	0.23	0.18	0.15	0.17	0.043	24%	53%	0.2
	Montseny	0.09	0.08	0.05	0.05	0.011	18%	51%	0.1
	Alcalá de G.	0.11	0.20	0.05	0.16	-0.087	-36%	64%	0.2
	Príncipes	0.17	0.30	0.13	0.38	-0.129	-23%	74%	0.4
	San Fernando	0.11	0.11	0.07	0.08	0.007	14%	57%	0.1
	Campus del C.	2.97	0.67	2.13	0.78	2.299	137%	138%	3.0
[F _N]	Barcelona	0.13	0.15	0.07	0.12	-0.021	0%	49%	0.1
	Montseny	0.05	0.07	0.02	0.04	-0.014	-10%	56%	0.1
	Alcalá de G.	0.08	0.16	0.04	0.12	-0.073	-31%	85%	0.2
	Príncipes	0.12	0.24	0.09	0.22	-0.120	-45%	71%	0.3
	San Fernando	0.07	0.09	0.04	0.07	-0.021	-13%	70%	0.1
	Campus del C.	2.47	0.78	1.67	0.67	1.686	108%	116%	2.3
[C _N]	Barcelona	0.09	0.05	0.07	0.10	0.041	66%	92%	0.1
	Montseny	0.04	0.02	0.03	0.02	0.017	55%	70%	0.0
	Alcalá de G.	0.03	0.09	0.01	0.07	-0.063	-79%	88%	0.1
	Príncipes	0.05	0.21	0.03	0.49	-0.160	-25%	83%	0.5
	San Fernando	0.04	0.07	0.02	0.05	-0.024	-26%	77%	0.1
	Campus del C.	0.69	0.18	0.46	0.38	0.511	130%	141%	0.8

El Cd se encuentra incluido también, junto al Pb y al Hg en el estudio de Ilyin et al. (2011). Dicho estudio presenta los resultados de simulaciones realizadas en Europa con el modelo MSCE-HM de EMEP. La Figura 5.93 muestra la concentración y el depósito total de este metal extraídos de su publicación, así como los obtenidos con el modelo CHIMERE para las tres simulaciones representados con una escala de colores similar. Respecto a la concentración anual, España aparece teñida de verde en casi la totalidad del territorio, a excepción de las costas y la zona de Madrid. El mapa de CHIMERE obtenido para la simulación con emisiones naturales muestra una distribución general similar; dicha simulación es, en realidad, la única realmente comparable con los resultados de Ilyin et al. (2011), ya que el modelo MSCE-HM incluye la resuspensión de polvo como fuente natural de metales. Las otras dos simulaciones ([B] y [F+C]) presentan valores más bajos. En las figuras de concentración anual se encuentran representadas también las observaciones. Niembro aparece como un círculo amarillo situado sobre una región naranja en todas las simulaciones (incluida la de EMEP); esto significa que ambos modelos sobreestiman las observaciones en esta estación. Por el contrario, Campisábalos aparece en azul, quedando sobreestimada por el trabajo de Ilyin et al. (2011), y bien representada por CHIMERE. La Tabla G.2 del Anexo G muestra que, efectivamente, la media anual de las simulaciones [B] y [F_N+C_N] y la observación coinciden en un valor de 0.03 ng m⁻³. En el caso del depósito no hay observaciones representadas en el estudio de EMEP para poder evaluar la modelización (la cobertura temporal de los datos de depósito es demasiado baja para calcular el depósito anual acumulado). Una comparación entre todas las figuras revela que el depósito anual acumulado calculado por CHIMERE es mayor para la simulación [F_N+C_N], aunque sigue quedando muy bajo en comparación con los resultados obtenidos con el modelo de EMEP. Las series temporales analizadas con anterioridad mostraban una infraestimación para el depósito, lo que lleva a pensar que los resultados de Ilyin et al. (2011) son probablemente mejores. Sería necesario disponer de más información sobre depósito en otras estaciones EMEP, así como una mejor cobertura temporal, para poder evaluar de forma adecuada el modelo.

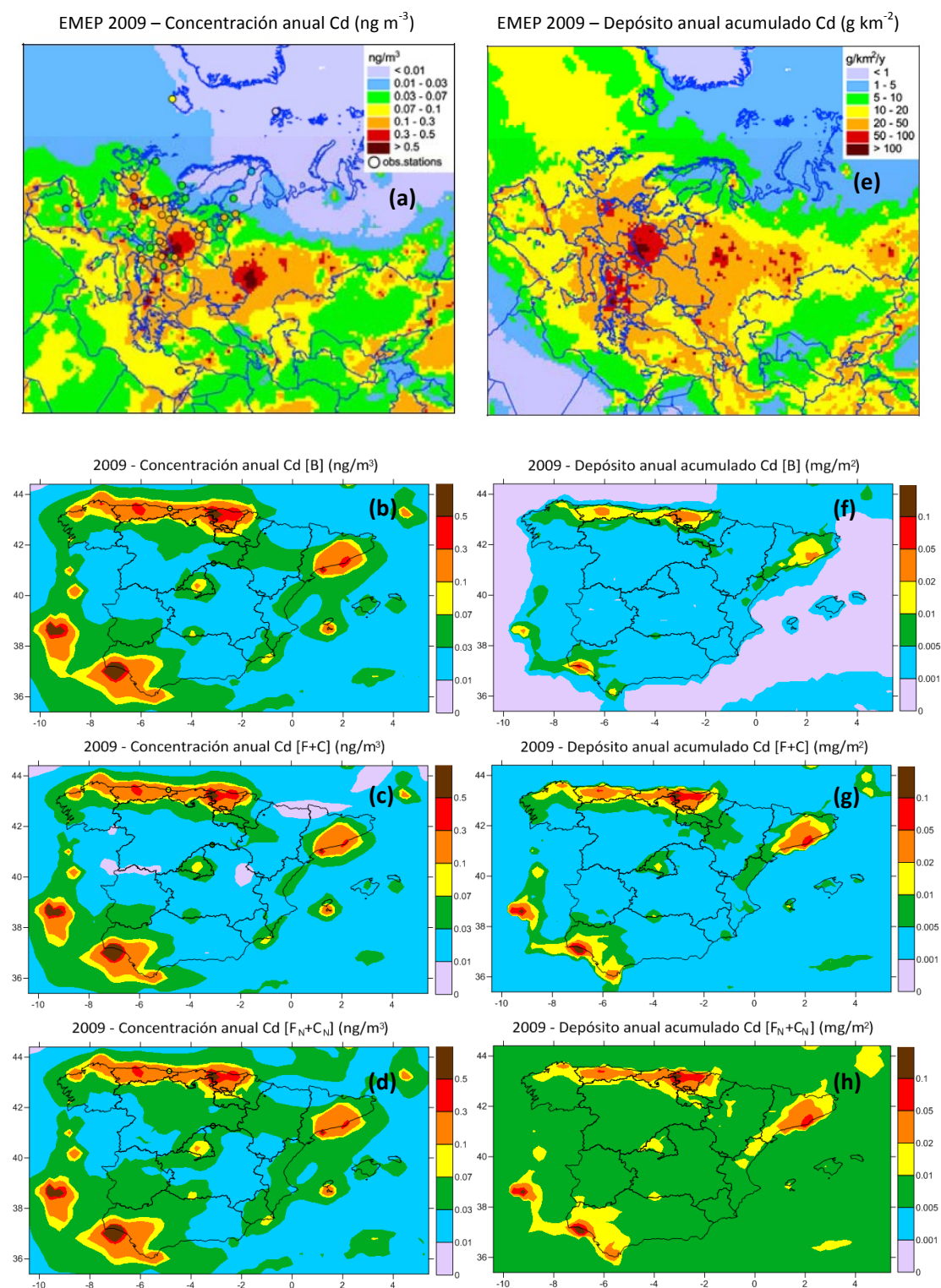


Figura 5.93. Comparación gráfica entre la concentración anual y el depósito de Cd obtenidos por Ilyin et al. (2011) y CHIMERE, para el año 2009. A la izquierda se muestra la concentración (a,b,c,d) y a la derecha el depósito (e,f,g,h).

De forma similar a lo visto para el Cd o el Pb, las estaciones de medida de concentración de As en aire se presentan de forma que siguen dos patrones diferenciados: un grupo de estaciones (Niembro, Campisábalos, San Pablo de los Montes, Víznar, Els Torms, Mahón y Montseny, todas ellas de fondo rural) cuyas registros de As no superaban los 0.5 ng m^{-3} , y otro grupo con medidas de concentración más elevadas (Alcalá de Guadaira, Carranque, Lepanto, Príncipes, Ronda del Valle y San Fernando, clasificadas como estaciones de fondo urbano y suburbano). Al contrario de lo que ocurría con el Cd, en el As se observa una gran diferencia entre la simulación $[F_N+C_N]$ y las otras dos (Figuras 5.94 – 5.106), aumentando el valor de concentración en el aire considerablemente. Al añadir la resuspensión de polvo como fuente de emisión natural, se ha logrado reproducir mejor la concentración medida en las estaciones, pues con las simulaciones [B] y [F+C] el modelo la infraestimaba en la mayoría de los casos. Esto se observa muy bien en estaciones como Niembro, Víznar o Mahón (Figuras 5.94, 5.97 y 5.99, respectivamente). Sin embargo, esta subida ha producido que en otras estaciones, como Campisábalos o Els Torms, la serie temporal $[F_N+C_N]$ sobreestime los valores más bajos, los cuales se asemejan más a las otras dos simulaciones. El depósito acumulado obtenido para la simulación con emisiones naturales también mejora de forma notable con respecto a las otras, sobre todo en la estación de Campisábalos (Figura 5.95, parte inferior); aun así, no se llegan a alcanzar los valores más elevados. La Figura 5.96 muestra las series temporales para el As en la estación de San Pablo de los Montes, y en ella se observa esta gran diferencia comentada entre las simulaciones: [B] y [F+C] quedaba muy por debajo de las observaciones, mientras que $[F_N+C_N]$ consigue reproducirlas, sobreestimándolas en algunas ocasiones. La introducción de las emisiones naturales en la simulación $[F_N+C_N]$ también ha mejorado considerablemente la modelización en el caso de la estación de Montseny, pues en la Figura 5.100 puede apreciarse cómo el aumento de emisiones ha conseguido que el modelo reproduzca casi a la perfección las medidas aquí registradas, algo que no ocurría con la simulación base o con [F+C]. En cambio, en las estaciones de Carranque, Lepanto y Ronda del Valle, el aumento producido en $[F_N+C_N]$ no fue suficiente para alcanzar los niveles de As registrados en las mismas. Esto puede deberse a una infraestimación de polvo, como puede verse en el Anexo F. El mapa de emisiones de la Figura 5.15 mostraba valores muy bajos en esta región, de modo que también puede haberse producido un déficit de aquellas en el inventario original. En Alcalá de Guadaira, Príncipes y San Fernando, todas situadas cerca del máximo de emisión observado en Huelva, el elevado depósito simulado provocó que la serie temporal $[F_N+C_N]$ no fuera lo

suficientemente alta como para superar la simulación [B], dando valores demasiado bajos e infraestimando las observaciones registradas.

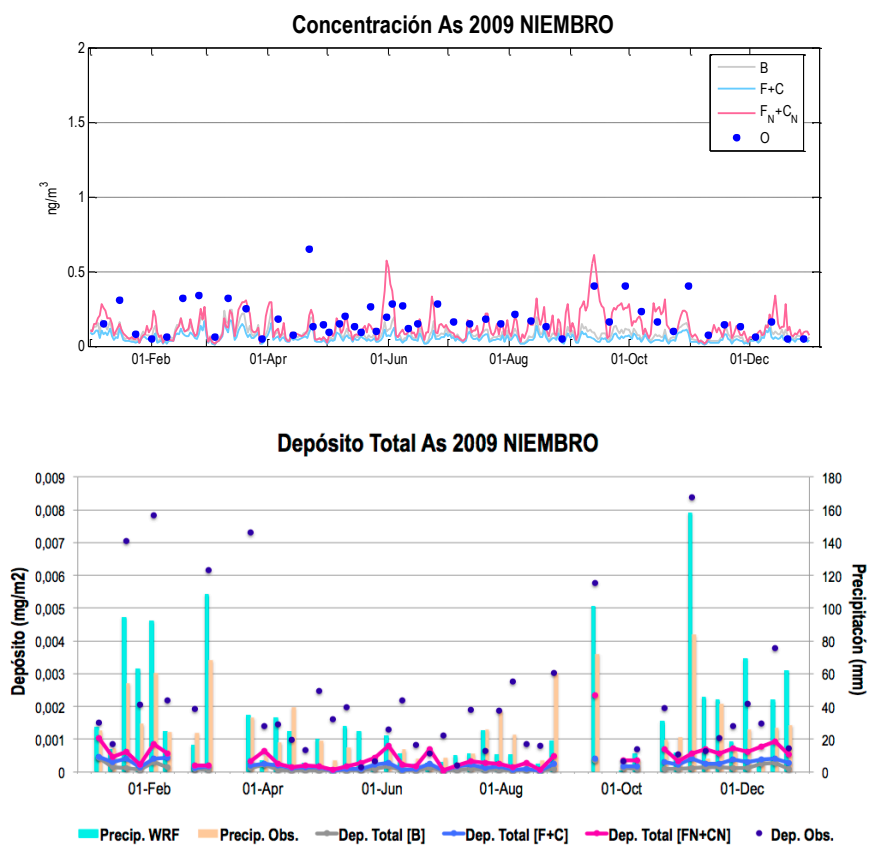


Figura 5.94. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Niembro para As (2009) (parte superior). Se incluye también el depósito y la precipitación (parte inferior), simulados y observados.

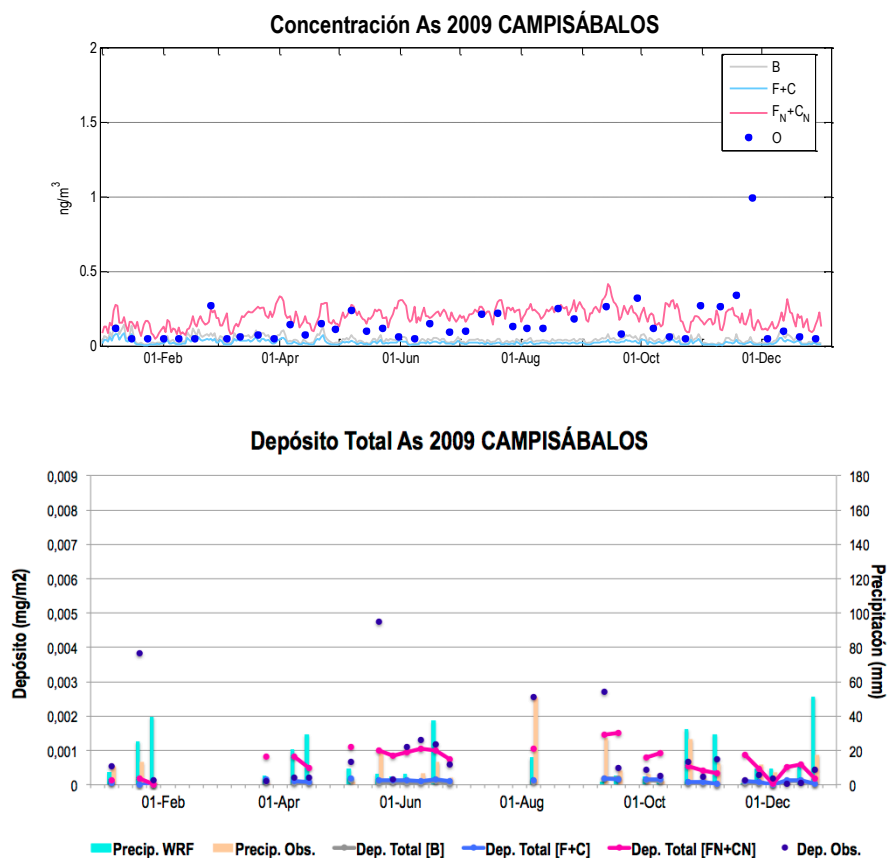


Figura 5.95. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Campisábalos para As (2009) (parte superior). Se incluye también el depósito y la precipitación (parte inferior), simulados y observados.

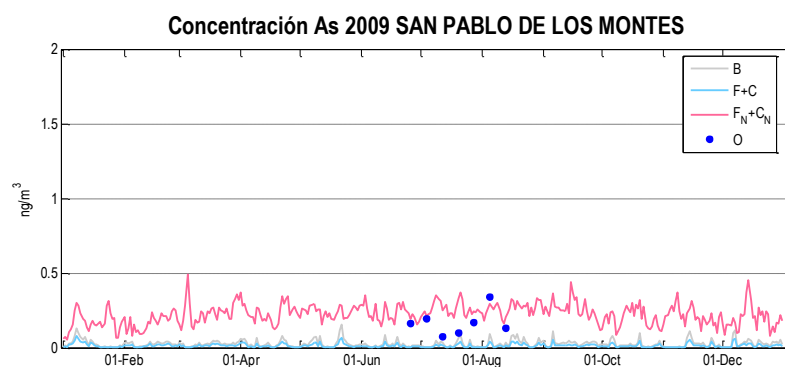


Figura 5.96. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en San Pablo de los Montes para As (2009).

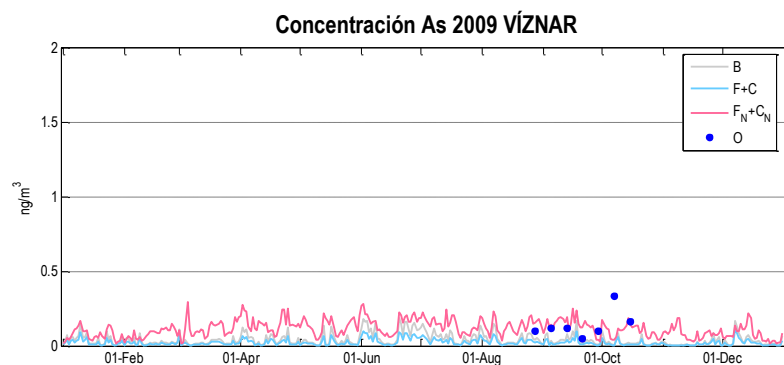


Figura 5.97. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Víznar para As (2009).

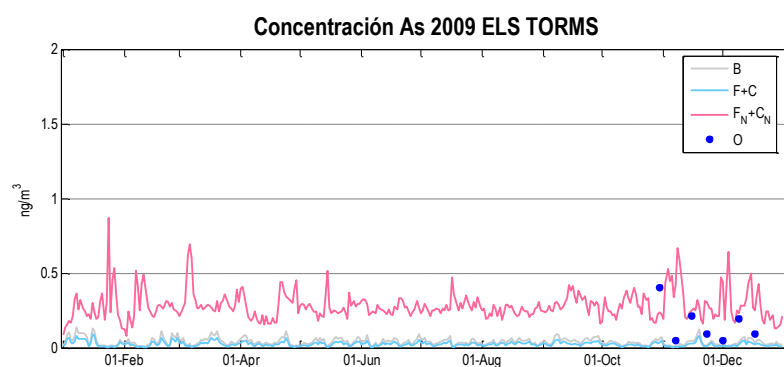


Figura 5.98. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Els Torms para As (2009).

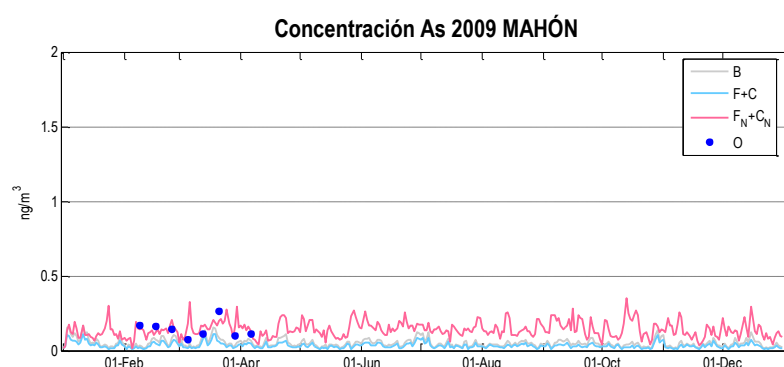


Figura 5.99. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Mahón para As (2009).

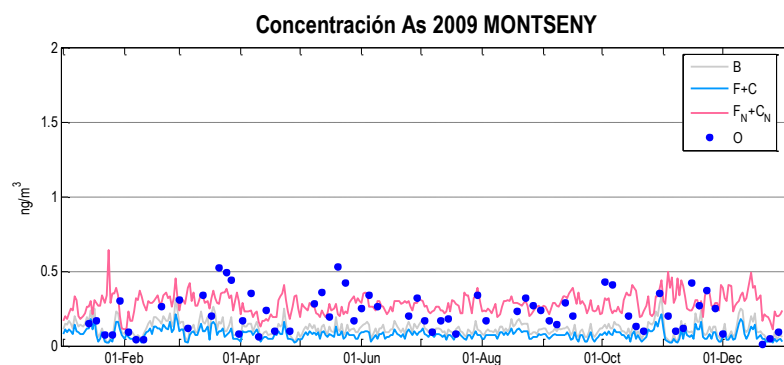


Figura 5.100. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Montseny para As (2009).

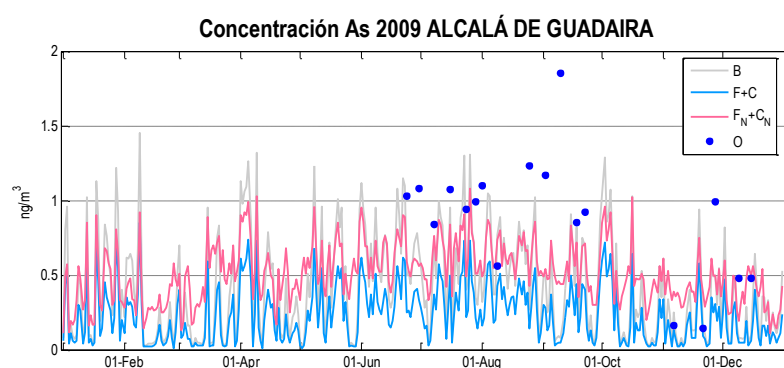


Figura 5.101. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Alcalá de Guadaira para As (2009).

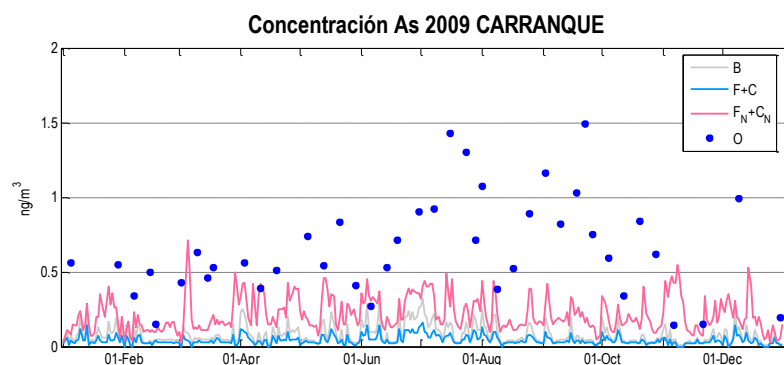


Figura 5.102. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Carranque para As (2009).

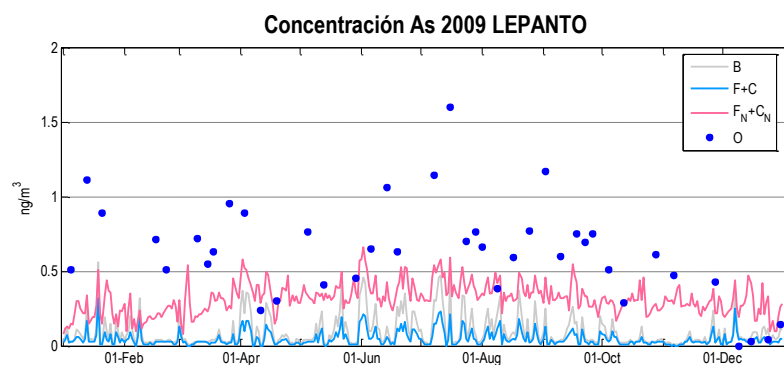


Figura 5.103. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Lepanto para As (2009).

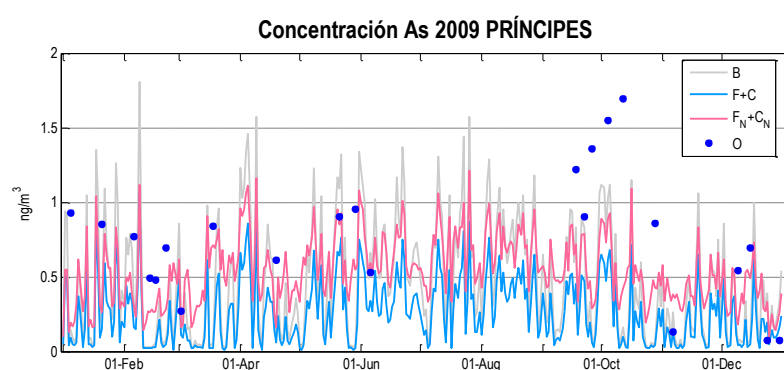


Figura 5.104. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Príncipes para As (2009).

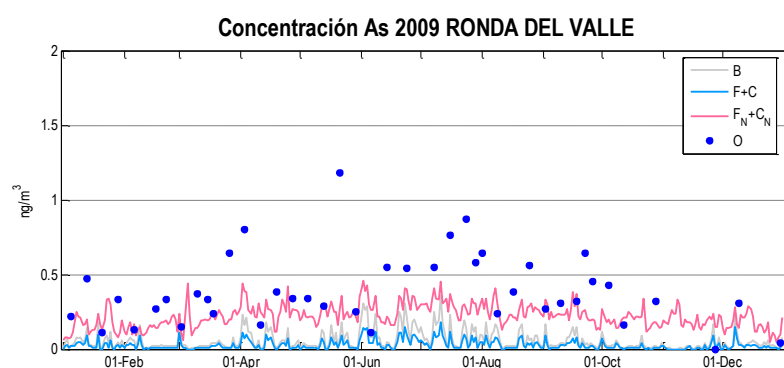


Figura 5.105. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Ronda del Valle para As (2009).

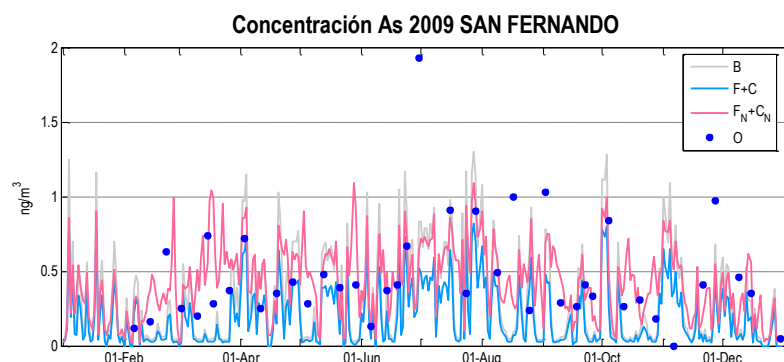


Figura 5.106. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en San Fernando para As (2009).

Las simulaciones realizadas en los dominios pequeños (CAT025 y HU025) también muestran este aumento debido a las emisiones naturales (Figuras 5.107 – 5.112), algo que no se observaba para el Pb o el Cd. En Barcelona y Montseny, por ejemplo, las simulaciones [B] y [F+C] (tanto la suma como las fracciones por separado) presentan valores mucho más bajos que las observaciones, mientras que [F_N+C_N] alcanza muchos de los registros medidos, sobre todo en el caso de Montseny (Figura 5.108). En Barcelona (Figura 5.107), a pesar de la subida que produce la consideración de las emisiones naturales, sigue existiendo una infraestimación en ambos tamaños de partículas. La Figura 5.15 mostraba que CHIMERE situó un máximo de emisión al nordeste de Barcelona, mientras que la posición en el inventario original (previo al mallado EMEP) de la fuente se encontraba más cerca de esta estación. Una revisión del inventario original de emisiones en esta zona sería conveniente para tratar de comprender esta infraestimación. En el caso de Alcalá de Guadaira (Figura 5.109), los valores simulados son ligeramente más bajos que los obtenidos para SP02, de modo que, aunque existen picos aislados que alcanzan concentraciones elevadas, se produce una infravaloración general del As en esta estación (mayor en la simulación sin emisiones naturales). Por el contrario, en Príncipes (Figura 5.110), el As calculado en la simulación de HU025 es superior con respecto a SP02, de tal forma que ahora existen picos que alcanzan los elevados valores observados en abril y en octubre. A pesar de ello, la serie temporal de la fracción gruesa [C_N] sigue infravalorando los valores observados. En la Figura 5.111, donde pueden verse las series temporales en San Fernando, los valores simulados también se aproximan más ahora a las observaciones que para el dominio SP02. En general, se reduce la sobreestimación, a excepción de la parte central del año, donde la bajada de valores conduce a una subestimación por parte del modelo. Por último, en la estación de Campus del Carmen (Figura 5.112), los valores de As son tan elevados que apenas se aprecia la diferencia entre las simulaciones con y

sin emisiones naturales. En este caso, el modelo consigue simular las observaciones altas, por encima de 20 ng m^{-3} , algo que no se producía en las simulaciones del dominio SP02, donde los valores calculados por el modelo apenas superaban los 15 ng m^{-3} . No obstante, se observa una gran sobreestimación en las fracciones gruesas [C] y [C_N], lo que provoca que la suma total quede sobreestimada en muchos periodos del año. Es importante señalar que el cambio que muestra el modelo en esta región del país (de 2 hasta casi 50 ng m^{-3}) se encuentra en consonancia con los datos observados, que varían de forma análoga.

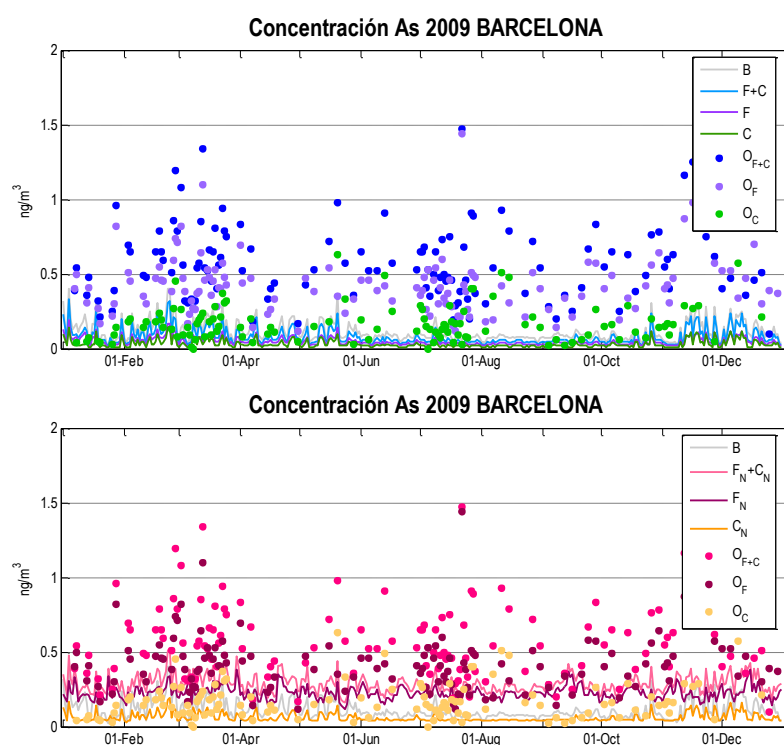


Figura 5.107. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en CAT025 ([B] vs [F+C] superior, y [B] vs [F_N+C_N] inferior) y observaciones medidas en Barcelona para As (2009).

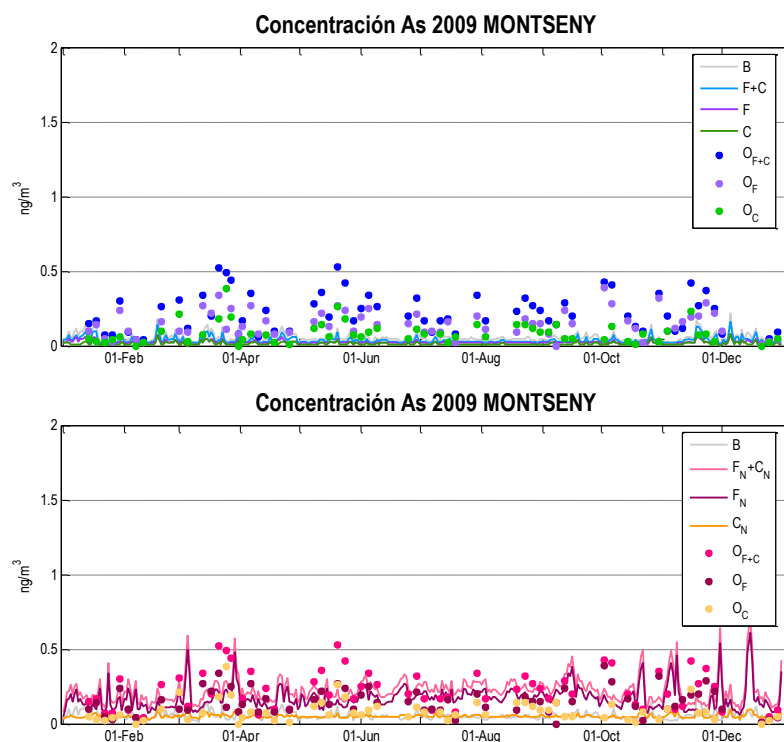


Figura 5.108. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en CAT025 ([B] vs [F+C] superior, y [B] vs [F_N+C_N] inferior) y observaciones medidas en Montseny para As (2009).

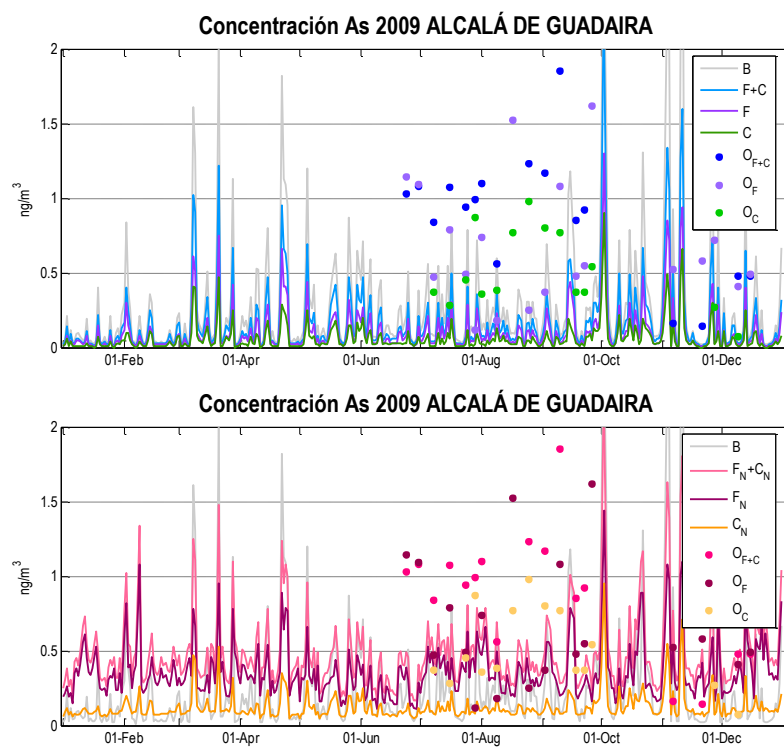


Figura 5.109. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] sup., y [B] vs [F_N+C_N] inf.) y observaciones medidas en Alcalá de Guadaira para As (2009).

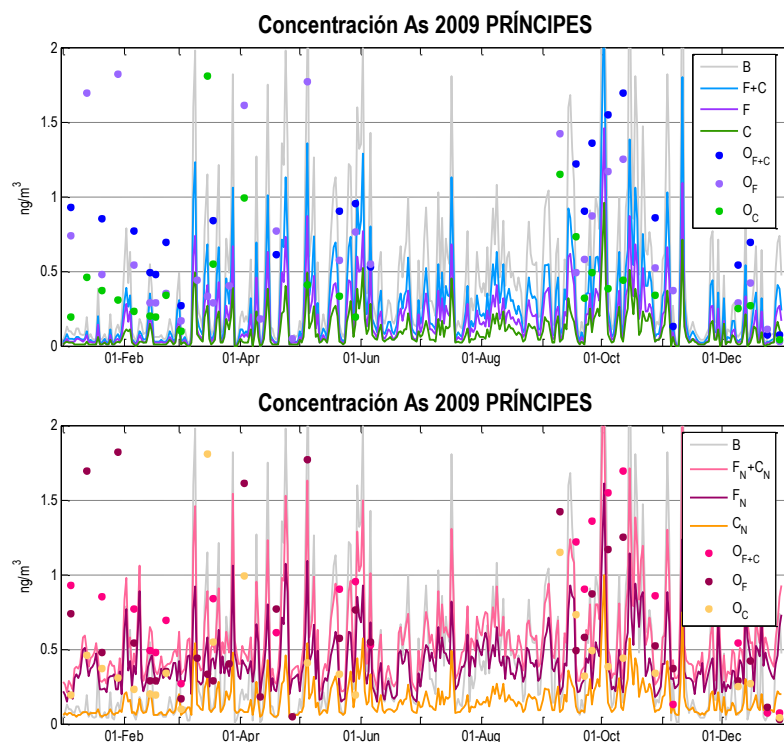


Figura 5.110. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] superior, y [B] vs [F_N+C_N] inferior) y observaciones medidas en Príncipes para As (2009).

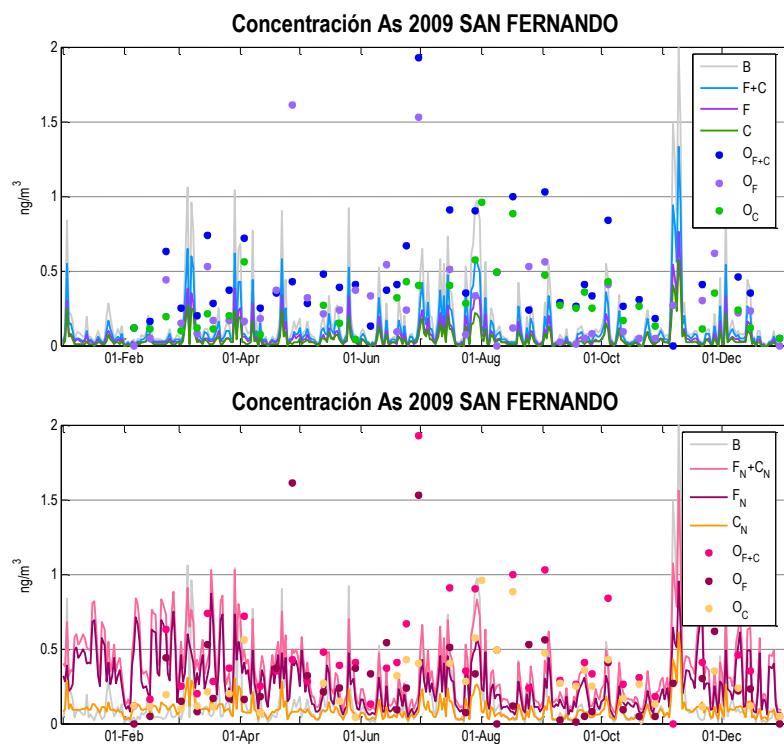


Figura 5.111. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] superior, y [B] vs [F_N+C_N] inf.) y observaciones medidas en San Fernando para As (2009).

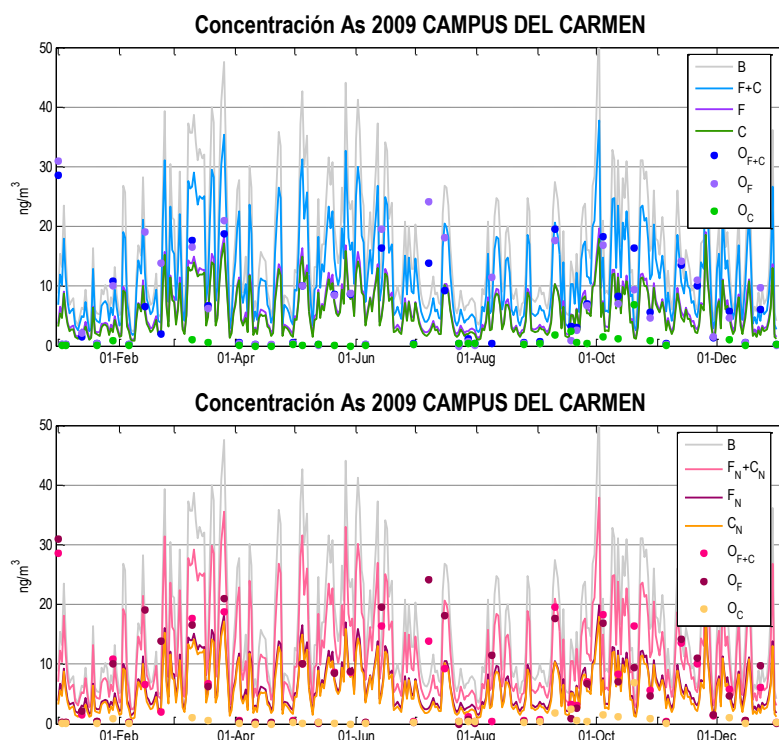


Figura 5.112. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] sup., [B] vs [F_N+C_N] inf.) y observaciones medidas en Campus del Carmen para As (2009).

Las figuras anteriores muestran para el As un aumento importante en el nivel de concentración medio simulado por CHIMERE cuando se consideran las emisiones naturales. Este comportamiento se confirma con los estadísticos presentados en la Tabla 5.13. En las simulaciones de SP02 con estaciones de fondo, MFB y MFE superaban ambos el 100%, mientras que al incluir la resuspensión de polvo como fuente natural, se ha logrado bajar estos valores hasta -38% y 75%, respectivamente, por debajo de los límites fijados. Lo mismo sucede para CAT025 donde, tanto la suma [F_N+C_N] como las fracciones por separado, han mejorado considerablemente respecto a las otras dos configuraciones del modelo. El dominio andaluz, HU025, presenta, por el contrario, buenos resultados de los estadísticos en todas las simulaciones, al menos para MFB; en cuanto al MFE, también se aprecia esta mejoría en dichas simulaciones con emisiones naturales.

Tabla 5.13. Valores estadísticos medios de As para cada simulación calculados con los distintos conjuntos de estaciones de medida de calidad del aire.

SIMULACIÓN	BIAS (ng·m ⁻³)	MFB (%)	MFE (%)	RMSE (ng·m ⁻³)
FONDO SP02 [B]	-0.403	-120	136	0.6
FONDO SP02 [F+C]	-0.453	-139	152	0.6
FONDO SP02 [F _N +C _N]	-0.265	-38	75	0.5
CAT025 [B]	-0.368	-121	123	0.4
CAT025 [F+C]	-0.396	-140	141	0.5
CAT025 [F]	-0.294	-149	149	0.3
CAT025 [C]	-0.131	-123	127	0.2
CAT025 [F _N +C _N]	-0.194	-32	60	0.3
CAT025 [F _N]	-0.125	-26	59	0.2
CAT025 [C _N]	-0.099	-58	78	0.2
HU025 [B]	2.266	-44	128	5.0
HU025 [F+C]	0.973	-65	136	3.9
HU025 [F]	-0.875	-74	129	3.1
HU025 [C]	0.892	-66	156	2.5
HU025 [F _N +C _N]	1.238	-1	91	3.8
HU025 [F _N]	-0.659	1	88	3.0
HU025 [C _N]	0.942	-29	123	2.4

La Tabla 5.14 muestra un desglose de los estadísticos de los dominios a alta resolución para las distintas estaciones. A simple vista, puede observarse cómo en las simulaciones [B] y [F+C] todas las estaciones presentan un MFB y MFE que superan los valores objetivo fijados. Campus del Carmen muestra una pequeña mejoría cuando se aísla la fracción fina, con un MFB del 40%. Por el contrario, esta estación es la que presenta peores resultados en la simulación [F_N+C_N], donde todas las demás se comportan de forma aceptable, tanto en la suma como en la fracción fina por separado. Es importante señalar que la media anual de las observaciones de la fracción fina calculada para la estación de Campus del Carmen revela la superación del valor objetivo fijado en la legislación europea de 6 ng m⁻³ de concentración media anual en aire. La parte gruesa sólo ha quedado bien reproducida en Montseny, cuyos MFB y MFE han resultado por debajo del ±60% y 75%, respectivamente. En general, el análisis estadístico indica que para el As, la introducción de las emisiones naturales en la simulación ha conducido a la mejora de los resultados del modelo.

Tabla 5.14. Valores estadísticos de As para cada simulación calculados en las distintas estaciones de medida de calidad del aire (en ng m⁻³)

SIMUL.	ESTACIÓN	MOD.	OBS.	σ_M	σ_O	BIAS	MFB	MFE	RMSE
[B]	Barcelona	0.12	0.59	0.07	0.31	-0.468	-128%	128%	0.6
	Montseny	0.05	0.22	0.03	0.13	-0.168	-107%	114%	0.2
	Alcalá de G.	0.20	1.10	0.21	0.66	-0.902	-132%	146%	1.2
	Príncipes	0.33	1.72	0.48	2.09	-1.392	-117%	137%	2.6
	San Fernando	0.15	0.54	0.17	0.53	-0.393	-116%	119%	0.6
	Campus del C.	14.27	5.57	10.14	6.69	8.704	112%	121%	12.5
[F+C]	Barcelona	0.08	0.59	0.05	0.31	-0.502	-146%	146%	0.6
	Montseny	0.04	0.22	0.02	0.13	-0.184	-146%	132%	0.2
	Alcalá de G.	0.12	1.10	0.12	0.66	-0.986	-152%	161%	1.2
	Príncipes	0.19	1.72	0.27	2.09	-1.532	-140%	151%	2.6
	San Fernando	0.09	0.54	0.11	0.53	-0.447	-139%	139%	0.7
	Campus del C.	10.50	5.57	7.66	6.69	4.928	94%	111%	8.8
[F]	Barcelona	0.05	0.43	0.03	0.20	-0.376	-154%	154%	0.4
	Montseny	0.02	0.15	0.01	0.09	-0.129	-137%	139%	0.2
	Alcalá de G.	0.08	0.80	0.08	0.66	-0.723	-149%	151%	1.0
	Príncipes	0.12	0.76	0.17	0.78	-0.642	-136%	146%	1.0
	San Fernando	0.07	0.36	0.10	0.44	-0.290	-113%	123%	0.5
	Campus del C.	5.58	7.21	3.90	7.93	-1.627	40%	111%	7.8
[C]	Barcelona	0.03	0.19	0.02	0.23	-0.158	-125%	127%	0.3
	Montseny	0.02	0.09	0.01	0.07	-0.074	-119%	126%	0.1
	Alcalá de G.	0.04	0.51	0.03	0.26	-0.474	-169%	169%	0.5
	Príncipes	0.07	1.14	0.10	2.24	-1.076	-148%	156%	2.5
	San Fernando	0.04	0.29	0.04	0.21	-0.250	-147%	147%	0.3
	Campus del C.	5.37	0.52	3.59	0.59	4.849	162%	162%	6.0
[F _N +C _N]	Barcelona	0.29	0.59	0.06	0.31	-0.294	-55%	61%	0.4
	Montseny	0.23	0.22	0.09	0.13	0.008	15%	56%	0.2
	Alcalá de G.	0.43	1.10	0.15	0.66	-0.673	-65%	92%	1.0
	Príncipes	0.48	1.72	0.27	2.09	-1.237	-67%	99%	2.5
	San Fernando	0.36	0.54	0.20	0.53	-0.177	-23%	62%	0.6
	Campus del C.	10.72	5.57	7.66	6.69	5.146	96%	112%	8.9
[F _N]	Barcelona	0.23	0.43	0.04	0.20	-0.199	-51%	57%	0.3
	Montseny	0.18	0.15	0.08	0.09	0.026	24%	63%	0.1
	Alcalá de G.	0.33	0.80	0.12	0.66	-0.469	-54%	76%	0.9
	Príncipes	0.36	0.76	0.18	0.78	-0.403	-36%	76%	0.9
	San Fernando	0.29	0.36	0.18	0.44	-0.073	12%	78%	0.5
	Campus del C.	5.76	7.21	3.90	7.93	-1.446	43%	111%	7.8
[C _N]	Barcelona	0.06	0.19	0.03	0.23	-0.128	-73%	86%	0.3
	Montseny	0.05	0.09	0.01	0.07	-0.038	-26%	62%	0.1
	Alcalá de G.	0.10	0.51	0.03	0.26	-0.415	-123%	126%	0.5
	Príncipes	0.12	1.14	0.10	2.24	-1.021	-109%	121%	2.5
	San Fernando	0.09	0.29	0.05	0.21	-0.200	-84%	91%	0.3
	Campus del C.	5.41	0.52	3.60	0.59	4.888	163%	163%	6.0

5.5.4 Níquel

En el caso del Ni, el modelo también aumenta ligeramente cuando son consideradas las emisiones naturales. Una visión general de las observaciones registradas en las estaciones de fondo revela que en algunas de ellas, el Ni medido apenas presentaba concentraciones superiores a los 3 ng m^{-3} durante la mayor parte del año. Esto puede apreciarse en Niembro, Campisábalos, San Pablo de los Montes, Víznar, Els Torms, Mahón, Montseny, Alcalá de Guadaira y Ronda del Valle, mientras que en Carranque, Príncipes, Lepanto y San Fernando los niveles de este contaminante superaron en un gran número de ocasiones estos 3 ng m^{-3} . En general, para las estaciones que presentan valores más bajos, el comportamiento del modelo es bastante satisfactorio, mientras que para las estaciones con valores altos existe una infraestimación. No obstante, San Pablo de los Montes, Víznar, Els Torms y Mahón presentaban una cobertura temporal muy limitada, por lo que no es posible saber si se trata de un comportamiento continuo a lo largo del año. En Niembro (Figura 5.113), se observa que las distintas simulaciones parecen seguir el comportamiento que indican las observaciones, aunque existen algunos puntos, sobre todo en la segunda mitad del año, que no se consiguen capturar. El depósito aparece infraestimado por CHIMERE, al igual que sucedía con el resto de metales. En la estación de Campisábalos (Figura 5.114), se aprecia mejor cómo la simulación $[F_N + C_N]$ ha aumentado, de tal forma que al considerar la resuspensión de polvo como fuente de emisión natural, resulta una serie temporal que reproduce con mayor similitud las observaciones medidas. Existen, por el contrario, algunos registros a final de año que quedan muy por encima de la simulación. El depósito acumulado (parte inferior de la Figura 5.114) que calcula el modelo se aproxima más a los valores observados que en la estación de Niembro (parte inferior de la Figura 5.113), aunque de igual forma el modelo no ha logrado reproducir algunos máximos observados. Las estaciones de San Pablo de los Montes, Els Torms y Mahón (Figuras 5.115, 5.117 y 5.118) presentan unas series temporales bastante semejantes a los valores medidos, aunque en todas existe algún punto que no es del todo correspondido. Víznar aparece en la Figura 5.116, y en ella se observa que, a pesar de este aumento que supone la consideración de emisiones naturales, las observaciones siguen quedando infraestimadas. Lo mismo ocurre en Carranque (Figura 5.121) y Lepanto (Figura 5.122), y en menor medida en Príncipes (Figura 1.123), Ronda del Valle (Figura 5.124) y San Fernando (Figura 5.125); en todas, el modelo sube ligeramente, aunque existen observaciones elevadas que no son reproducidas. En la citada estación de Carranque se produce la mayor infraestimación, pues CHIMERE no logra capturar las observaciones tan altas (por encima de 10 ng m^{-3} en muchos casos) que se registran. En Montseny se observa una sobreestimación del modelo, sobre todo

en $[F_N+C_N]$; la simulación $[F+C]$ aporta resultados más parecidos a los observados. Estas infraestimaciones en las estaciones andaluzas y la sobreestimación en Montseny se corresponden además con las gráficas de polvo del Anexo F: en las primeras éste quedó por debajo de las observaciones, mientras que en la estación catalana quedaba por encima. Una mejor correspondencia con estas partículas de polvo podría arrojar mejores resultados en la modelización de metales con emisiones naturales.

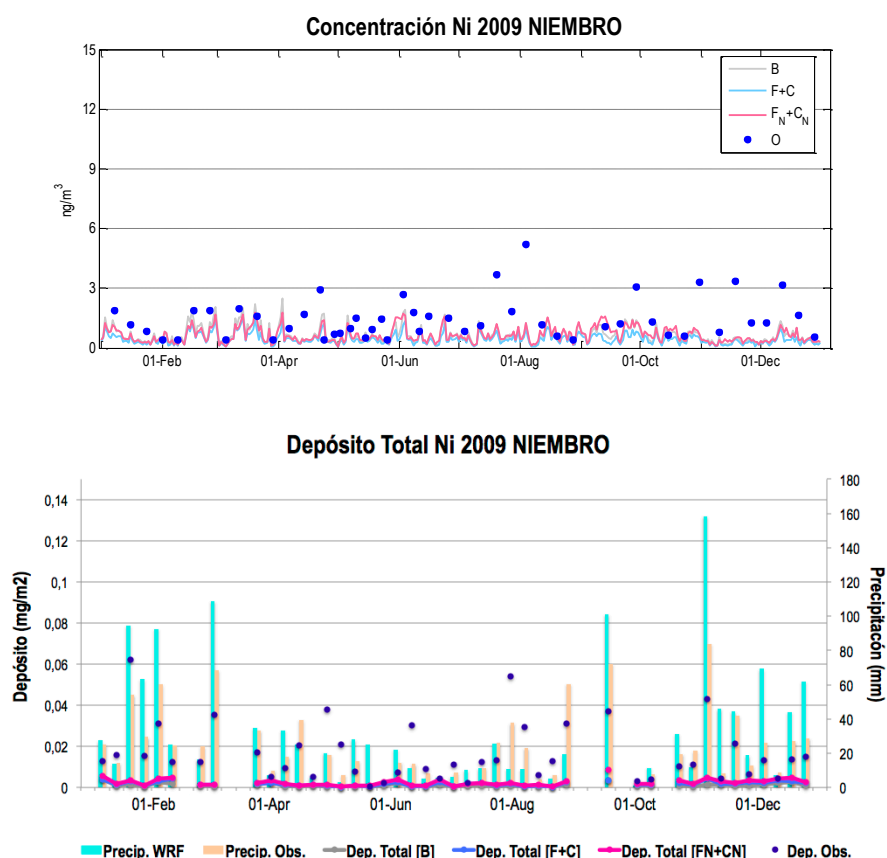


Figura 5.113. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs $[F_N+C_N]$) y observaciones medidas en Niembro para Ni (2009) (parte superior). Se incluye también el depósito y la precipitación (parte inferior), simulados y observados.

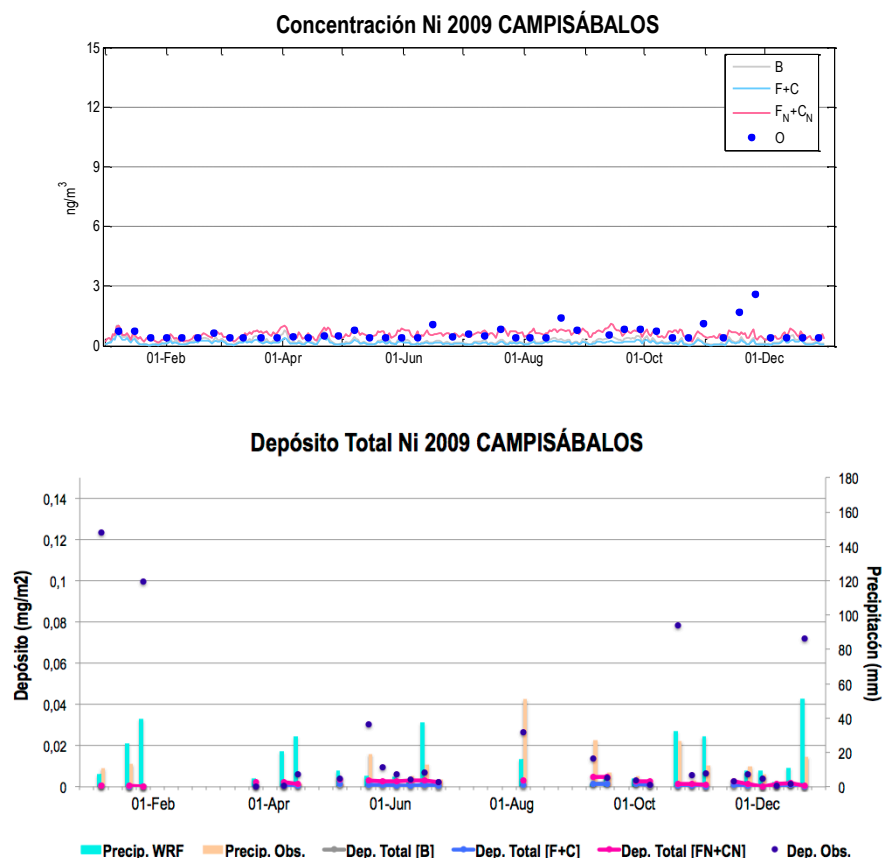


Figura 5.114. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Campisábalos para Ni (2009) (parte superior). Se incluye también el depósito y la precipitación (parte inferior), simulados y observados.

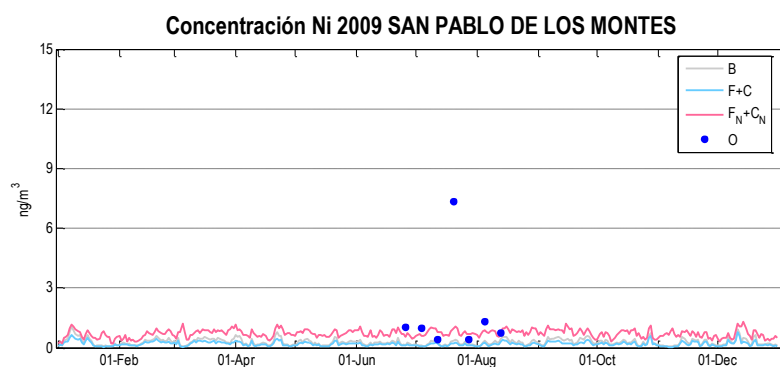


Figura 5.115. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en San Pablo de los Montes para Ni (2009).

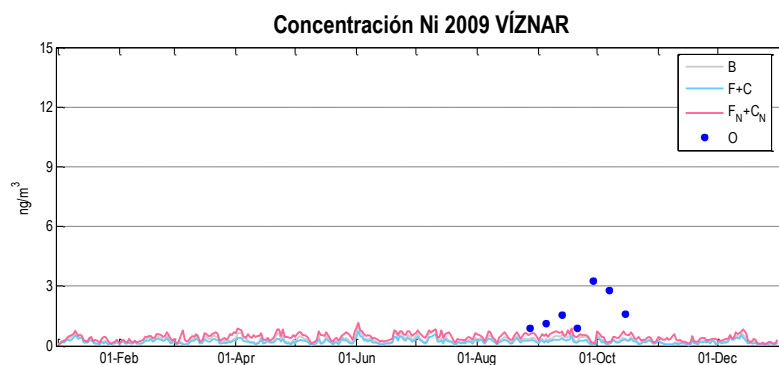


Figura 5.116. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Víznar para Ni (2009).

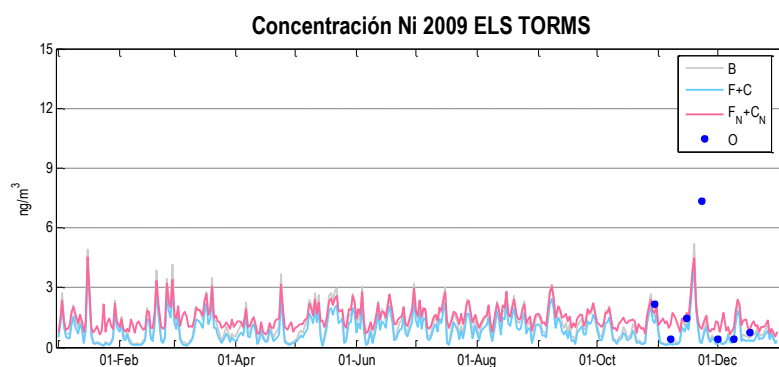


Figura 5.117. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Els Torms para Ni (2009).

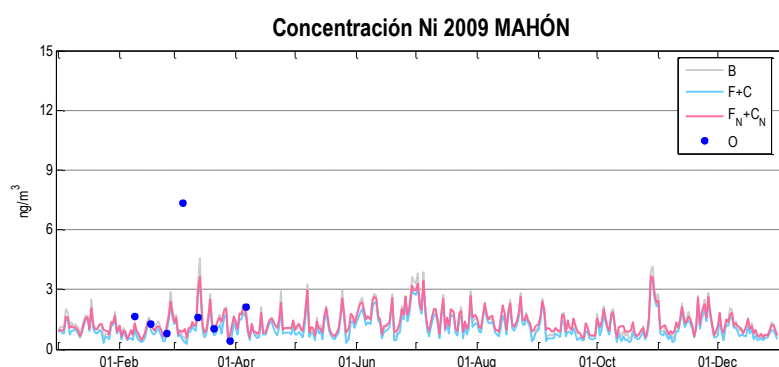


Figura 5.118. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Mahón para Ni (2009).

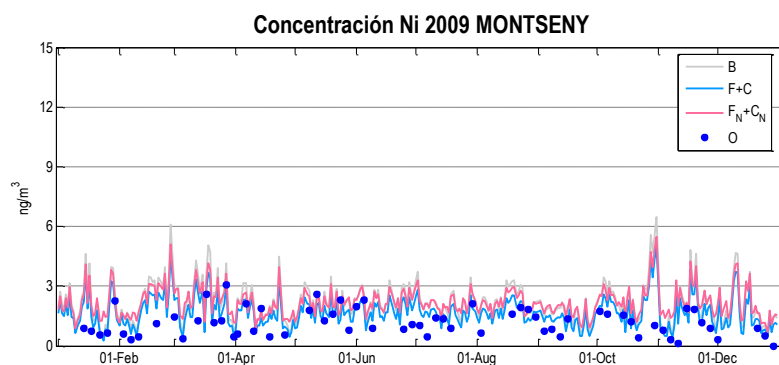


Figura 5.119. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Montseny para Ni (2009).

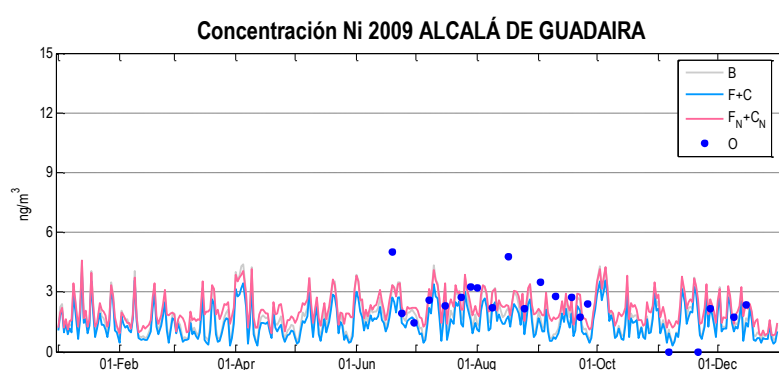


Figura 5.120. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Alcalá de Guadaira para Ni (2009).

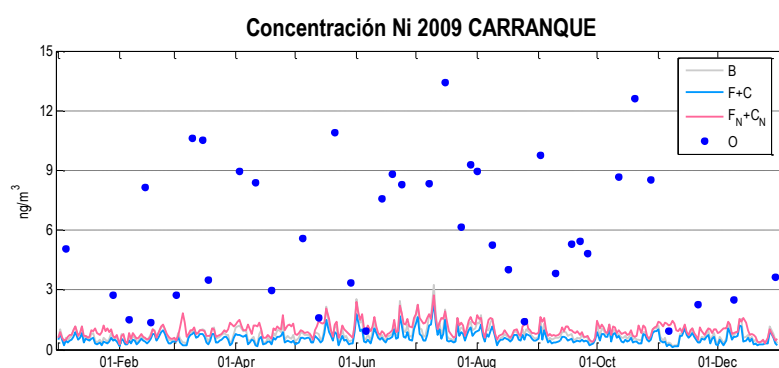


Figura 5.121. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Carranque para Ni (2009).

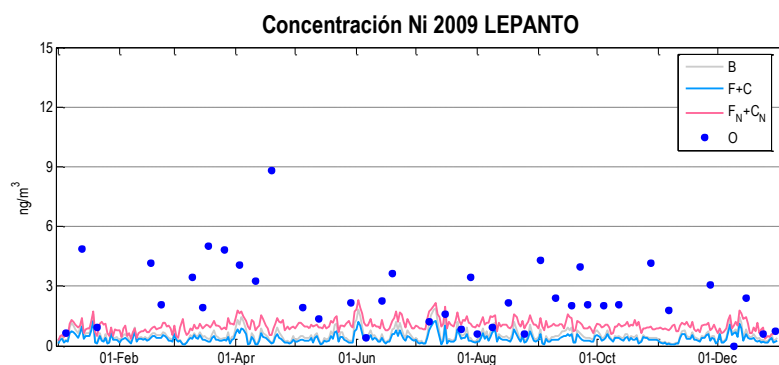


Figura 5.122. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Lepanto para Ni (2009).

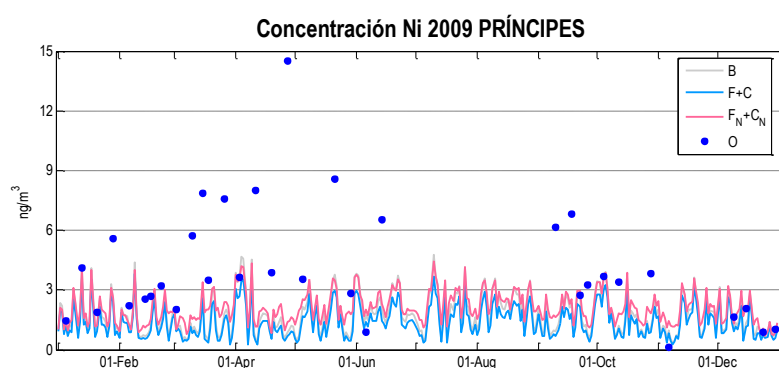


Figura 5.123. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Príncipes para Ni (2009).

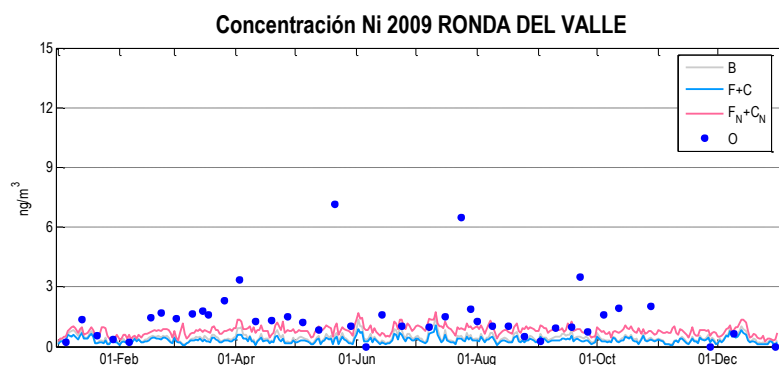


Figura 5.124. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Ronda del Valle para Ni (2009).

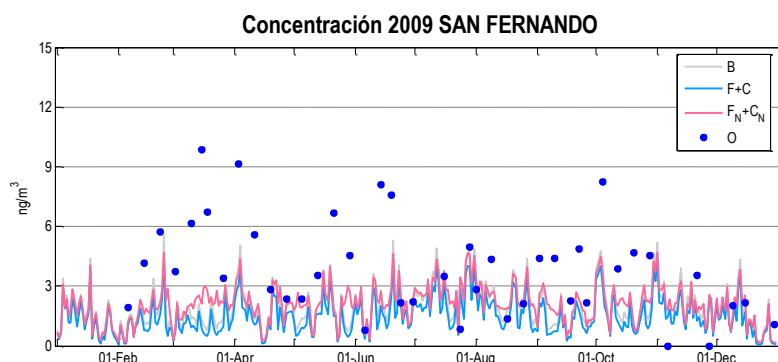


Figura 5.125. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en San Fernando para Ni (2009).

En las simulaciones realizadas para los dominios pequeños parece apreciarse menos la diferencia entre las simulaciones con y sin emisiones naturales. En Barcelona (Figura 5.126) el modelo se corresponde de forma aceptable con las medidas registradas, aunque durante los meses de marzo y julio se produce una infraestimación. La fracción gruesa aparece mejor reproducida que la fina, quedando ésta por debajo de los valores observados. En el caso de Montseny, la serie temporal obtenida con el modelo para el dominio CAT025 (Figura 5.127) ha resultado con valores más bajos que la presentada para SP02 (Figura 5.119), lo que ha mejorado la correspondencia pues anteriormente las observaciones aparecían levemente sobreestimadas. En Alcalá de Guadaira (Figura 5.128), el aumento producido por la consideración de emisiones naturales da lugar a una leve mejora en las simulaciones [F_N] y [C_N], sobre todo durante el mes de agosto. En Príncipes también sucede esta ligera subida, aunque no se llegan a alcanzar los puntos con alta concentración (superiores a 8 ng m⁻³) registrados en ella (Figura 5.129). Los valores de las series temporales son mucho mayores en Campus del Carmen (Figura 5.131), sobreestimando gravemente este área. El estudio de emisiones en chimeneas de Chen et al. (2013) ya mencionado con anterioridad, muestra valores inferiores a los de esta tesis. El análisis realizado en el complejo industrial de San Roque arroja unos resultados de aproximadamente 5.7 Mg año⁻¹ de flujo de Ni a la atmósfera, mientras que el inventario del MAGRAMA recoge sólo dos fuentes en esa área, las cuales suman un flujo de 8.5 Mg año⁻¹. Estos niveles de emisión elevados (de hasta 20 Mg celda⁻¹, como se puede apreciar en la Figura 5.16) parecen producir la elevada concentración en aire simulada por CHIMERE. Por último, en la estación de San Fernando (Figura 5.130), la infraestimación del modelo es mayor en este dominio que en la simulación del SP02, no consiguiendo reproducir, por ejemplo, las medidas de partículas finas y gruesas de Ni en agosto, que sí eran alcanzadas antes.

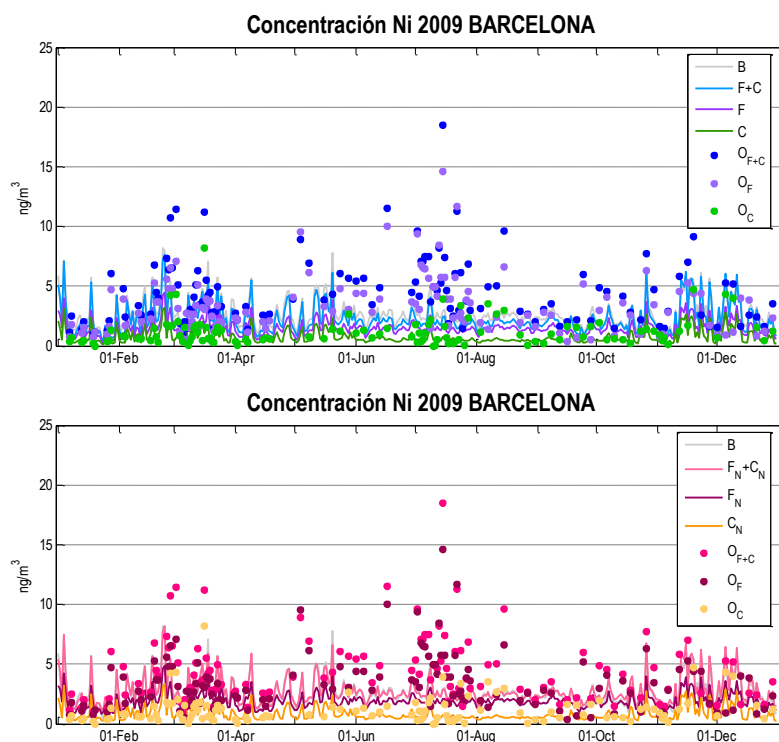


Figura 5.126. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en CAT025 ([B] vs [F+C] superior, y [B] vs [F_N+C_N] inferior) y observaciones medidas en Barcelona para Ni (2009).

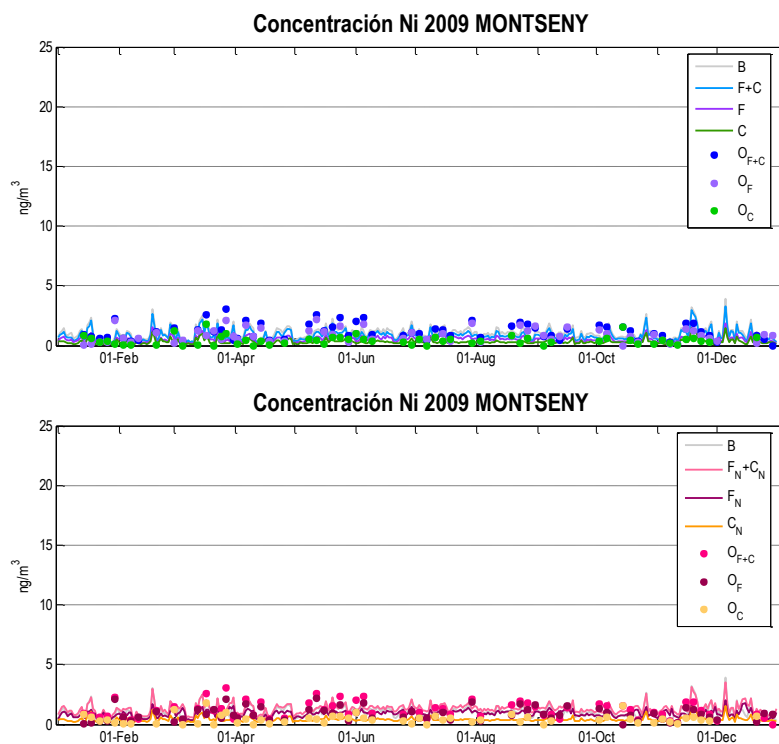


Figura 5.127. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en CAT025 ([B] vs [F+C] superior, y [B] vs [F_N+C_N] inferior) y observaciones medidas en Montseny para Ni (2009).

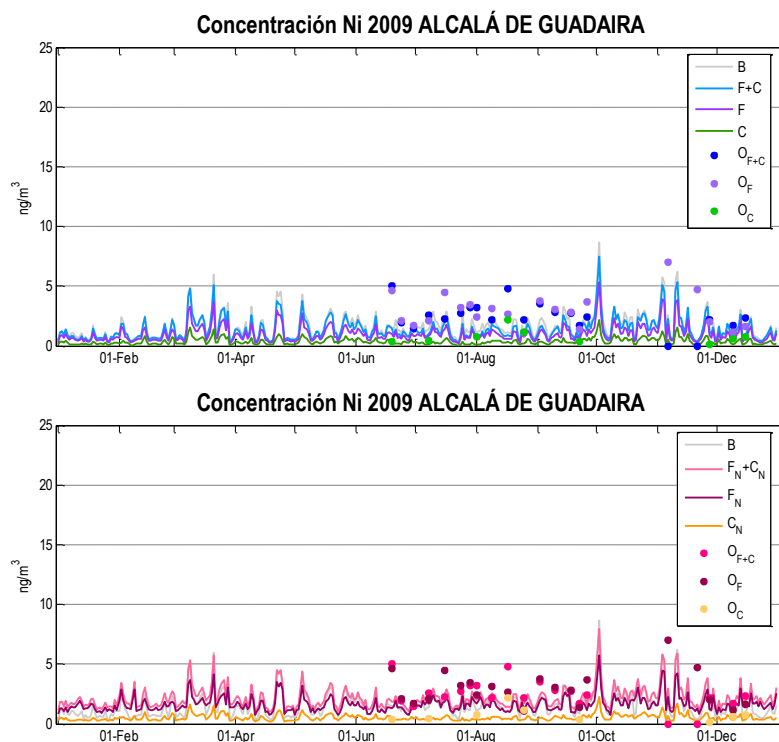


Figura 5.128. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] sup., y [B] vs [F_N+C_N] inf.) y observaciones medidas en Alcalá de Guadaira para Ni (2009).

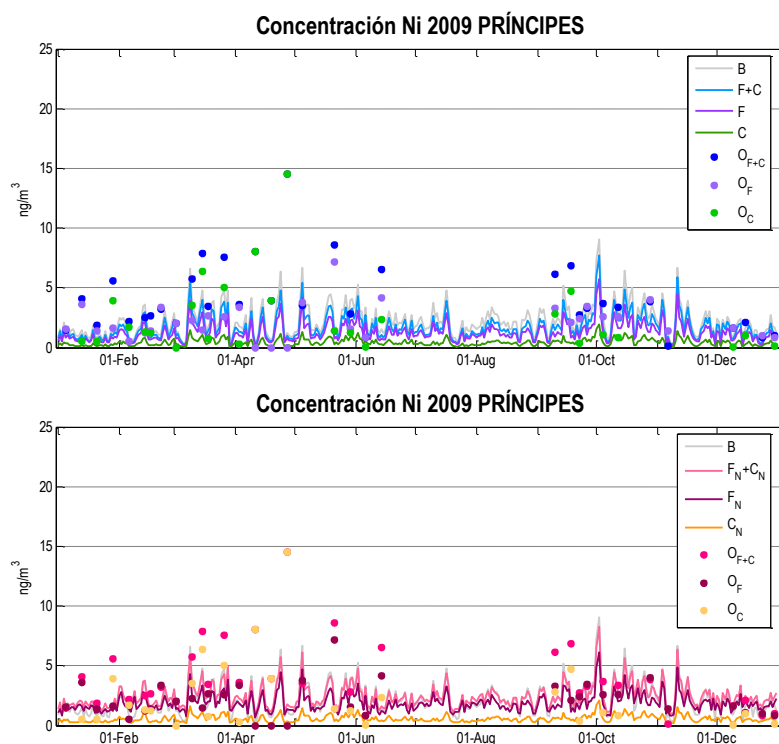


Figura 5.129. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] superior, y [B] vs [F_N+C_N] inferior) y observaciones medidas en Príncipes para Ni (2009).

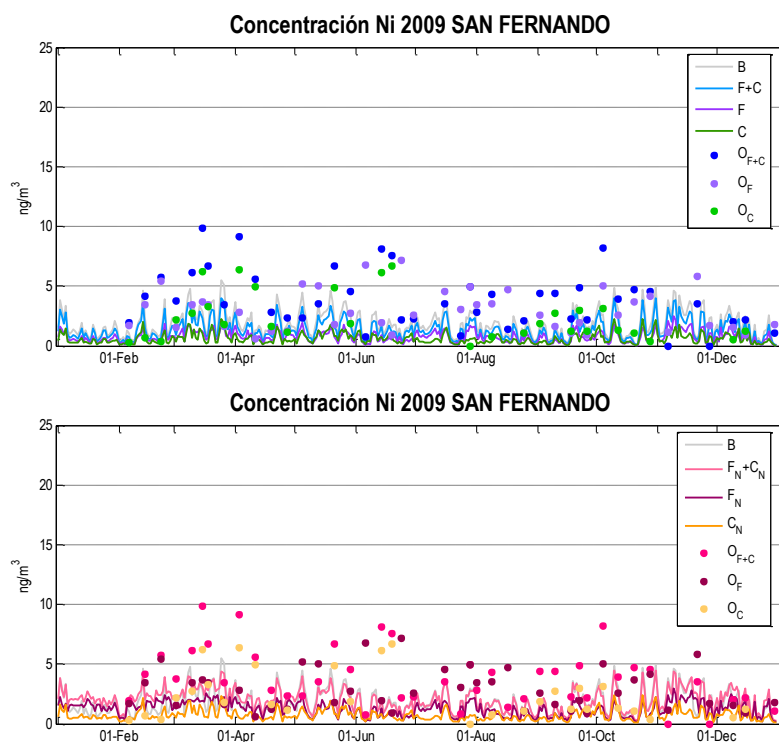


Figura 5.130. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] superior, y [B] vs [F_N+C_N] inf.) y observaciones medidas en San Fernando para Ni (2009).

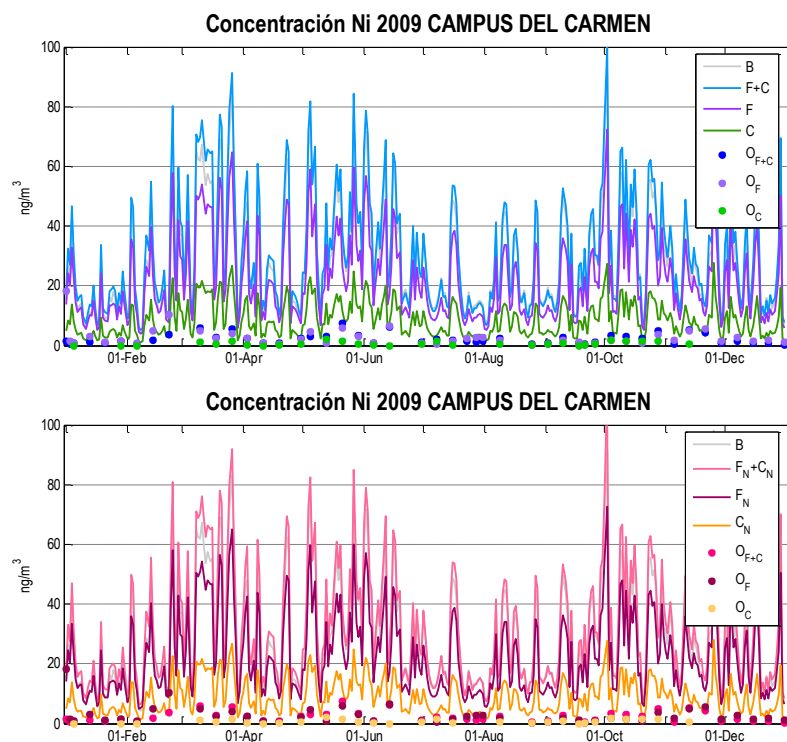


Figura 5.131. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] sup., [B] vs [F_N+C_N] inf.) y observaciones medidas en Campus del Carmen para Ni (2009).

El Ni presenta valores de MFB aceptables para todas las configuraciones (Tabla 5.15). Atendiendo a las simulaciones realizadas para SP02 con estaciones de fondo, las métricas han mejorado tras considerar las emisiones naturales, ya que tanto como MFB y MFE (-21% y 66%, respectivamente) presentan valores por debajo de lo establecido por Boylan & Russell (2006): la modelización se toma como aceptable cuando el valor de MFB es igual o inferior a $\pm 60\%$, y el de MFE igual o inferior a 75%. En el caso de CAT025 también ha mejorado la correspondencia entre las series temporales modelizadas y las observaciones en la simulación $[F_N+C_N]$. Las estadísticas obtenidas para HU025 presentan muy buenos resultados para MFB (pues son inferiores a $\pm 30\%$), pero son excesivamente altos para MFE (son superiores a 90%). De nuevo, la estación de Campus del Carmen es la responsable de estas métricas tan elevadas (Tabla 5.16). El Bias también revela que las simulaciones realizadas en el dominio andaluz han sido las peores del conjunto.

Tabla 5.15. Valores estadísticos medios de Ni para cada simulación calculados con los distintos conjuntos de estaciones de medida de calidad del aire.

SIMULACIÓN	BIAS ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)	MFB (%)	MFE (%)	RMSE ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)
FONDO SP02 [B]	-0.580	-40	77	2.5
FONDO SP02 [F+C]	-1.006	-61	87	2.6
FONDO SP02 $[F_N+C_N]$	-0.554	-21	66	2.4
CAT025 [B]	-1.111	-24	52	2.4
CAT025 [F+C]	-1.450	-41	60	2.6
CAT025 [F]	-1.315	-47	70	2.2
CAT025 [C]	-0.335	-17	72	1.0
CAT025 $[F_N+C_N]$	-0.957	-12	52	2.4
CAT025 $[F_N]$	-0.903	-13	61	2.0
CAT025 $[C_N]$	-0.256	-2	68	0.9
HU025 [B]	6.432	13	108	11.6
HU025 [F+C]	6.906	1	118	12.8
HU025 [F]	4.500	-10	114	8.9
HU025 [C]	1.235	-21	123	5.1
HU025 $[F_N+C_N]$	7.556	27	98	12.6
HU025 $[F_N]$	5.028	19	94	8.8
HU025 $[C_N]$	1.360	-4	114	5.1

La Tabla 5.16 también muestra que la consideración de las emisiones naturales ha mejorado los resultados en la mayoría de las estaciones. Alcalá de Guadaira, por ejemplo, pasa de tener en [B] un MFB de -66% y en [F+C] de -82%, a un -32% en $[F_N+C_N]$. Campus del Carmen presenta el peor comportamiento de todas las estaciones, con MFB y MFE cercanos a 150% en todas las simulaciones estudiadas. Al aislar las dos fracciones, sólo se obtuvieron resultados aceptables para Barcelona y Montseny, pues tanto [F] como [C] presentaban valores de estadísticos por debajo del objetivo. En la simulación con emisiones naturales, además de

estas dos estaciones, se consiguió mejorar las métricas de Alcalá de Guadaira en el caso de $[C_N]$, y también de Príncipes en de $[F_N]$.

Tabla 5.16. Valores estadísticos de Ni para cada simulación calculados en las distintas estaciones de medida de calidad del aire (en ng m^{-3})

SIMUL.	ESTACIÓN	MOD.	OBS.	σ_M	σ_O	BIAS	MFB	MFE	RMSE
[B]	Barcelona	2.73	4.33	1.26	2.75	-1.596	-34%	53%	3.2
	Montseny	1.06	1.18	0.52	0.67	-0.125	-5%	49%	0.7
	Alcalá de G.	1.34	2.68	0.48	0.92	-1.344	-66%	67%	1.7
	Príncipes	2.03	4.06	1.40	2.87	-2.030	-52%	80%	3.7
	San Fernando	1.84	4.08	1.07	2.26	-2.248	-72%	82%	3.2
	Campus del C.	25.45	2.18	17.68	1.76	23.268	164%	164%	28.8
[F+C]	Barcelona	2.32	4.33	1.20	2.75	-2.007	-50%	63%	3.4
	Montseny	0.86	1.18	0.45	0.67	-0.319	-23%	53%	0.8
	Alcalá de G.	1.09	2.68	0.38	0.92	-1.590	-82%	82%	1.9
	Príncipes	1.59	4.06	1.15	2.87	-2.468	-72%	93%	3.9
	San Fernando	1.38	4.08	0.80	2.26	-2.705	-93%	98%	3.5
	Campus del C.	27.70	2.18	19.73	1.76	25.516	167%	167%	34.8
[F]	Barcelona	1.54	3.35	0.68	2.32	-1.811	-56%	72%	2.9
	Montseny	0.54	0.85	0.26	0.55	-0.309	-28%	64%	0.6
	Alcalá de G.	0.83	2.96	0.35	1.41	-2.129	-106%	106%	2.5
	Príncipes	1.25	2.35	0.85	1.34	-1.100	-58%	76%	1.9
	San Fernando	0.82	2.93	0.48	1.70	-2.106	-100%	103%	2.8
	Campus del C.	19.88	2.68	13.88	3.04	17.201	147%	150%	22.2
[C]	Barcelona	0.77	1.21	0.54	1.20	-0.432	-21%	72%	1.2
	Montseny	0.33	0.46	0.22	0.36	-0.123	-10%	72%	0.4
	Alcalá de G.	0.23	0.76	0.11	0.56	-0.521	-83%	107%	0.8
	Príncipes	0.42	2.60	0.29	3.15	-2.184	-89%	115%	3.8
	San Fernando	0.62	2.43	0.37	1.95	-1.810	-92%	99%	2.7
	Campus del C.	10.10	0.82	6.27	0.70	9.276	162%	164%	11.1
[F _N +C _N]	Barcelona	2.82	4.33	1.18	2.75	-1.504	-29%	52%	3.2
	Montseny	1.34	1.18	0.42	0.67	0.154	23%	51%	0.7
	Alcalá de G.	1.85	2.68	0.33	0.92	-0.837	-32%	36%	1.3
	Príncipes	2.32	4.06	1.10	2.87	-1.743	-33%	68%	3.5
	San Fernando	2.04	4.08	0.91	2.26	-2.041	-59%	70%	3.0
	Campus del C.	28.23	2.18	19.73	1.76	26.049	168%	168%	32.2
[F _N]	Barcelona	1.97	3.35	0.65	2.32	-1.384	-32%	61%	2.7
	Montseny	0.92	0.85	0.28	0.55	0.072	24%	60%	0.6
	Alcalá de G.	1.46	2.96	0.34	1.41	-1.502	-58%	61%	2.0
	Príncipes	1.84	2.35	0.80	1.34	-0.507	-15%	54%	1.7
	San Fernando	1.35	2.93	0.63	1.70	-1.574	-61%	75%	2.4
	Campus del C.	20.31	2.68	13.87	3.04	17.638	149%	151%	22.5
[C _N]	Barcelona	0.85	1.21	0.54	1.20	-0.356	-10%	67%	1.2
	Montseny	0.42	0.46	0.20	0.36	-0.038	14%	69%	0.4
	Alcalá de G.	0.39	0.76	0.08	0.56	-0.366	-39%	71%	0.7
	Príncipes	0.55	2.60	0.29	3.15	-2.050	-67%	104%	3.8
	San Fernando	0.75	2.43	0.36	1.95	-1.680	-75%	92%	2.6
	Campus del C.	10.20	0.82	6.27	0.70	9.374	163%	164%	11.2

5.5.5 Cobre

Los resultados obtenidos con el modelo CHIMERE no son buenos para el Cu, salvo para las dos estaciones que parecen realmente responder a valores de fondo (con valores inferiores a 10 ng m^{-3}), Campisábalos (Figura 5.133) y Montseny (Figura 5.137), donde el modelo se aproxima a las observaciones. El resto de estaciones presenta valores mucho más elevados, en especial Niembro y Lepanto (Figuras 5.132 y 5.140, las cuales se muestran con escalas diferentes), donde se alcanzan concentraciones de hasta 250 ng m^{-3} , cinco veces superiores a las registrados en otras estaciones con medidas altas, como Carranque o Príncipes. Estos valores tan sumamente elevados no son habituales para el Cu en las estaciones de fondo de la red EMEP ubicadas en otros países europeos (González et al., 2012), donde las concentraciones nunca superaron los 25 ng m^{-3} ; el estudio de Vivanco et al. (2011) para el año 2007 ya señalaba la presencia de valores inusualmente elevados en Niembro, de hasta 150 ng m^{-3} . Sería interesante confirmar estos altos valores medidos Niembro y, en tal caso, realizar un estudio más detallado del Cu y sus emisiones en esa región para corregir esta gran infraestimación por parte del modelo. Así como el trabajo de Chen et al. (2013) ponía en evidencia importantes diferencias entre las emisiones de Cr sugeridas por los autores y las disponibles en el inventario del MAGRAMA, en el caso del Cu no se han encontrado estudios similares. Un problema de este tipo podría ser el motivo de la subestimación general del modelo para este contaminante.

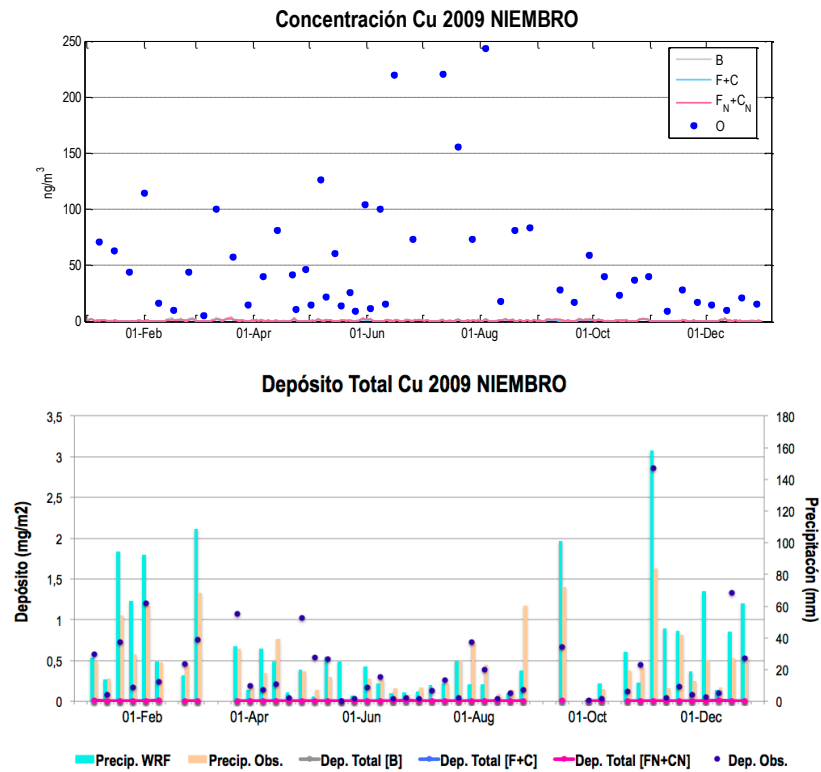


Figura 5.132. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Niembro para Cu (2009) (parte superior). Se incluye también el depósito y la precipitación (parte inferior), simulados y observados.

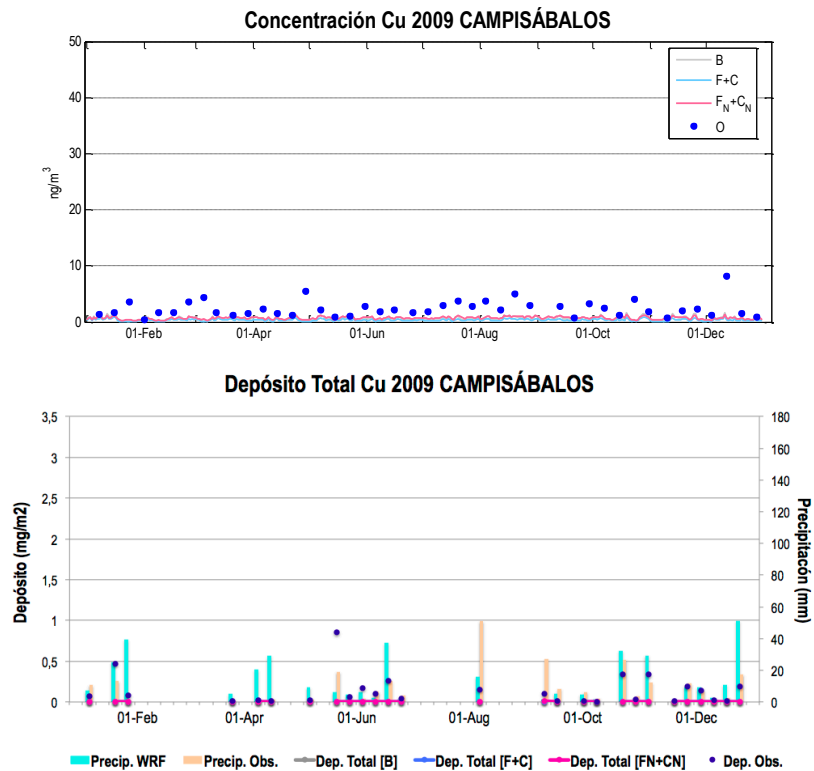


Figura 5.133. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Campisábalos para Cu (2009) (parte superior). Se incluye también el depósito y la precipitación (parte inferior), simulados y observados.

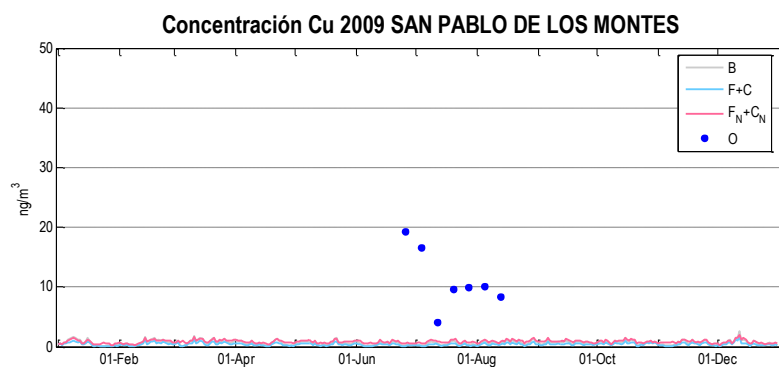


Figura 5.134. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en San Pablo de los Montes para Cu (2009).

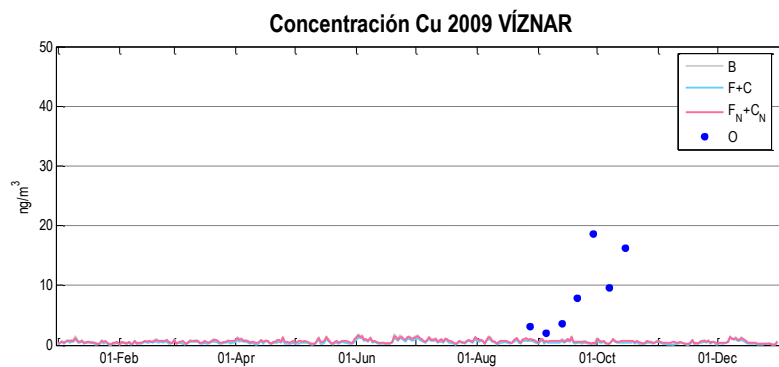


Figura 5.135. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Víznar para Cu (2009).

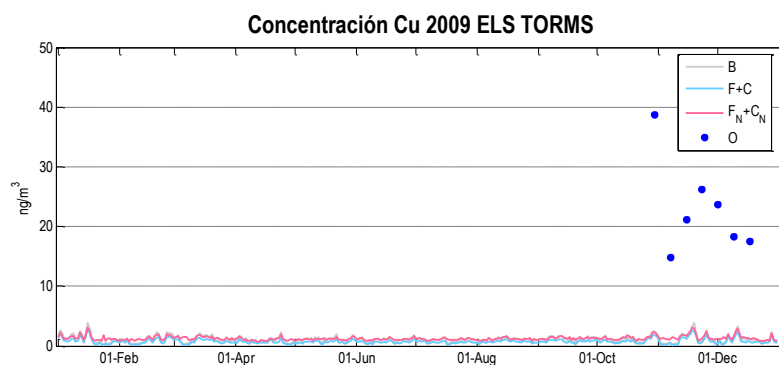


Figura 5.136. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Els Torms para Cu (2009).

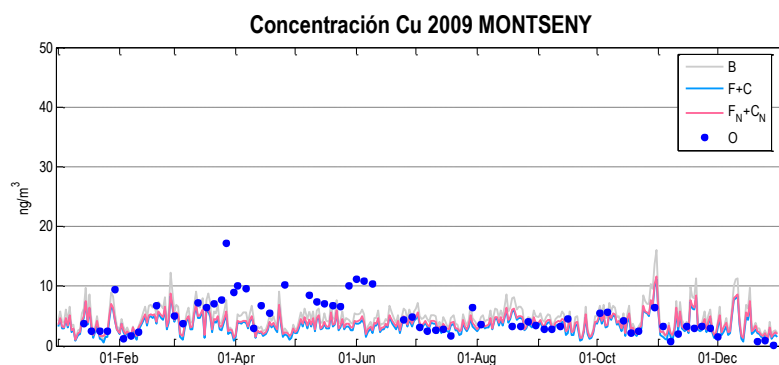


Figura 5.137. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Mahón para Cu (2009).

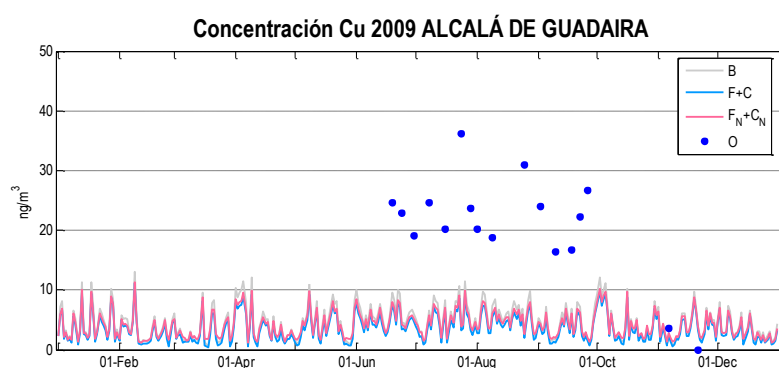


Figura 5.138. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Alcalá de Guadaira para Cu (2009).

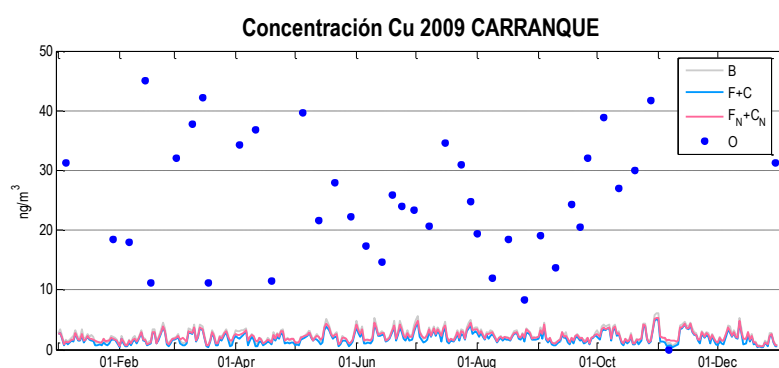


Figura 5.139. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Carranque para Cu (2009).

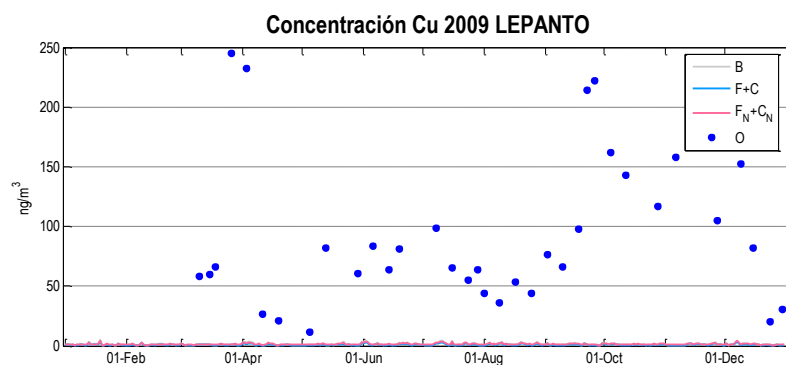


Figura 5.140. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Lepanto para Cu (2009).

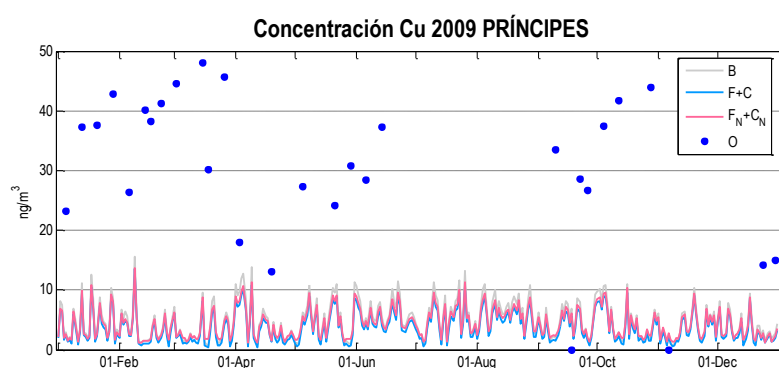


Figura 5.141. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Príncipes para Cu (2009).

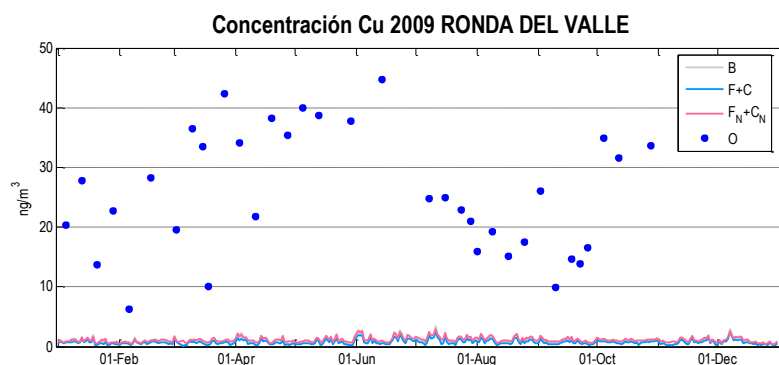


Figura 5.142. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Ronda del Valle para Cu (2009).

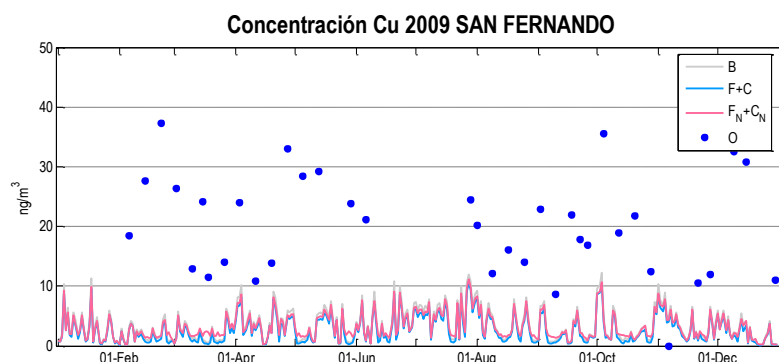


Figura 5.143. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en San Fernando para Cu (2009).

Viendo las Figuras 5.144 – 5.149 en las que se muestran las series temporales de las estaciones en los dominios CAT025 y HU025, se extrae que CHIMERE también infraestima la concentración en aire de Cu a alta resolución. Dicha infraestimación es menos pronunciada en Montseny, aunque mayor de lo que sucedía para SP02. La estación de Campus del Carmen (Figura 5. 149) revela que, tal y como mostraban los mapas de la Figura 5.38, existen en esa zona grandes niveles de Cu en el aire (superiores a 75 ng m^{-3} en muchos casos), debidos a la industria de este metal que existe precisamente en Huelva, visible en la Figura 5.17. Ello ha producido que, al contrario de lo que ocurre en el resto de estaciones, aquí se de una moderada sobreestimación, más notable en la fracción gruesa de este contaminante. El modelo ha conseguido subir en esta estación, donde los niveles de Cu en aire son mayores, pero ha dado unas series temporales demasiado bajas en el resto. En la Figura 5.17 se observó que las emisiones de Cu consideradas eran bajas en la mayoría del territorio español, a excepción de Barcelona y Huelva, y es precisamente en estas regiones donde mejor se comporta el modelo. Por tanto, se concluye señalando la importancia de la mejora de las emisiones de este metal, pues la modelización arroja una gran infraestimación difícil de solventar con un inventario de emisiones tan bajo.

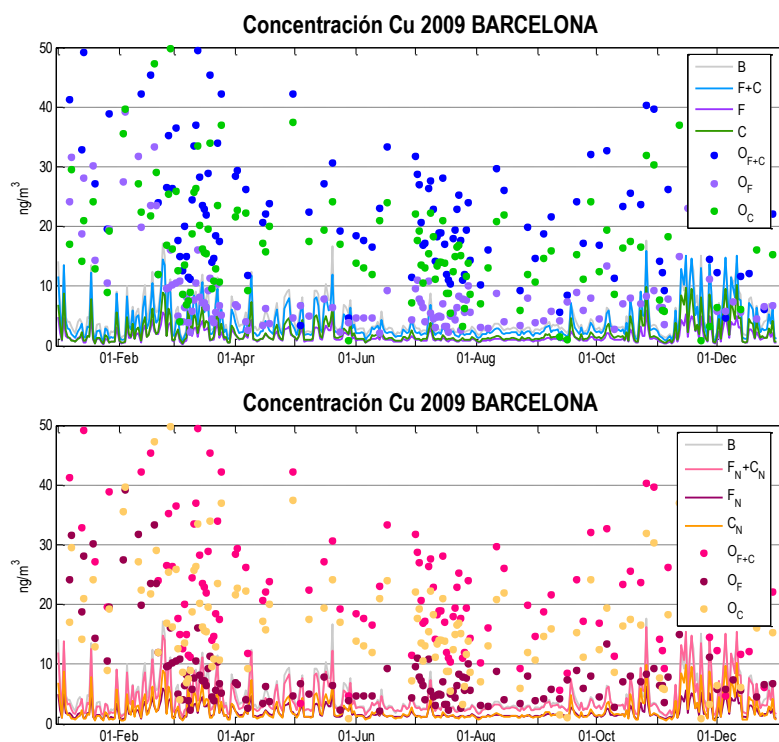


Figura 5.144. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en CAT025 ([B] vs [F+C] superior, y [B] vs [F_N+C_N] inferior) y observaciones medidas en Barcelona para Cu (2009).

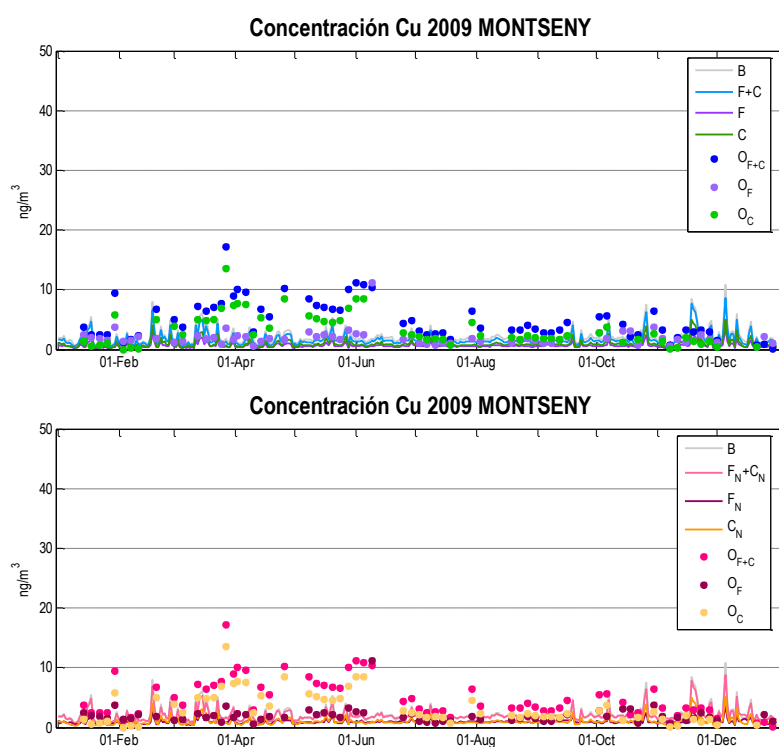


Figura 5.145. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en CAT025 ([B] vs [F+C] superior, y [B] vs [F_N+C_N] inferior) y observaciones medidas en Montseny para Cu (2009).

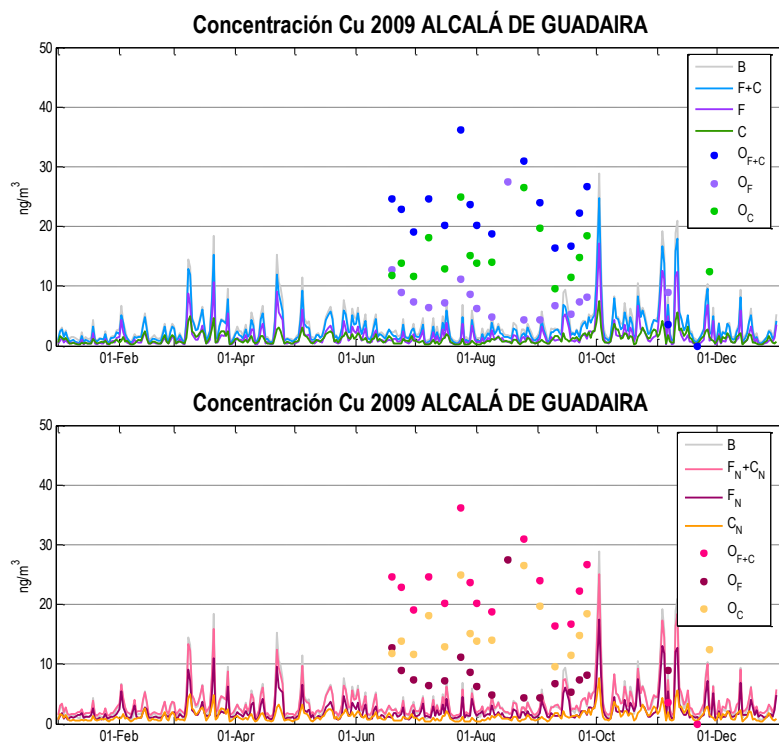


Figura 5.146. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ($[B]$ vs $[F+C]$ sup., $[B]$ vs $[F_N+C_N]$ inf.) y observaciones medidas en Alcalá de Guadaira para Cu (2009).

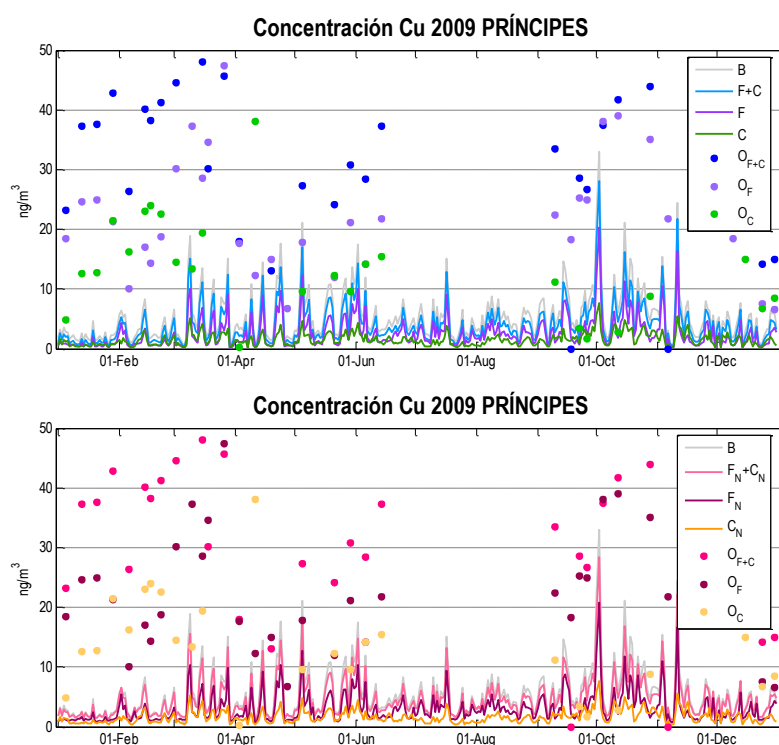


Figura 5.147. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ($[B]$ vs $[F+C]$ superior, y $[B]$ vs $[F_N+C_N]$ inferior) y observaciones medidas en Príncipes para Cu (2009).

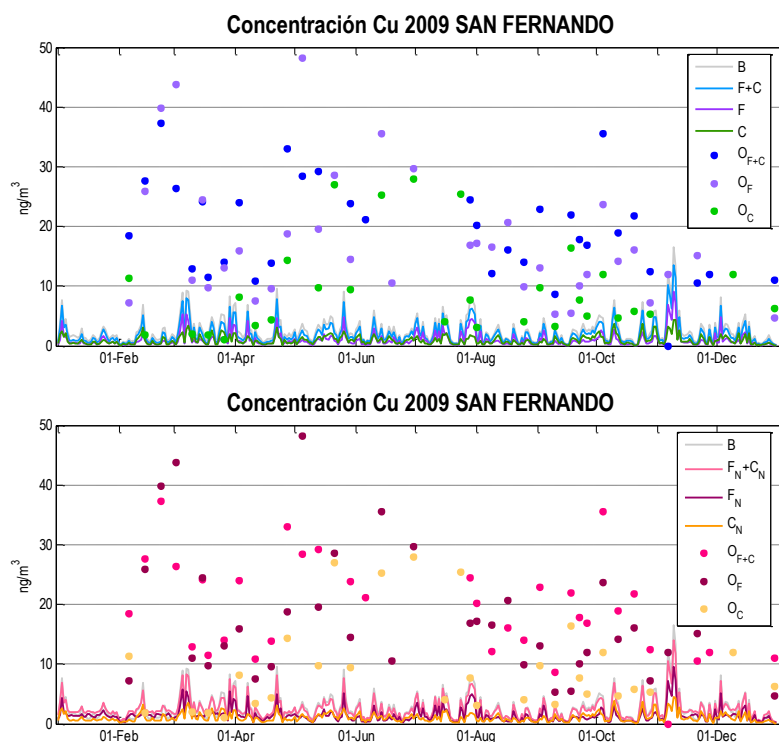


Figura 5.148. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] superior, y [B] vs [F_N+C_N] inf.) y observaciones medidas en San Fernando para Cu (2009).

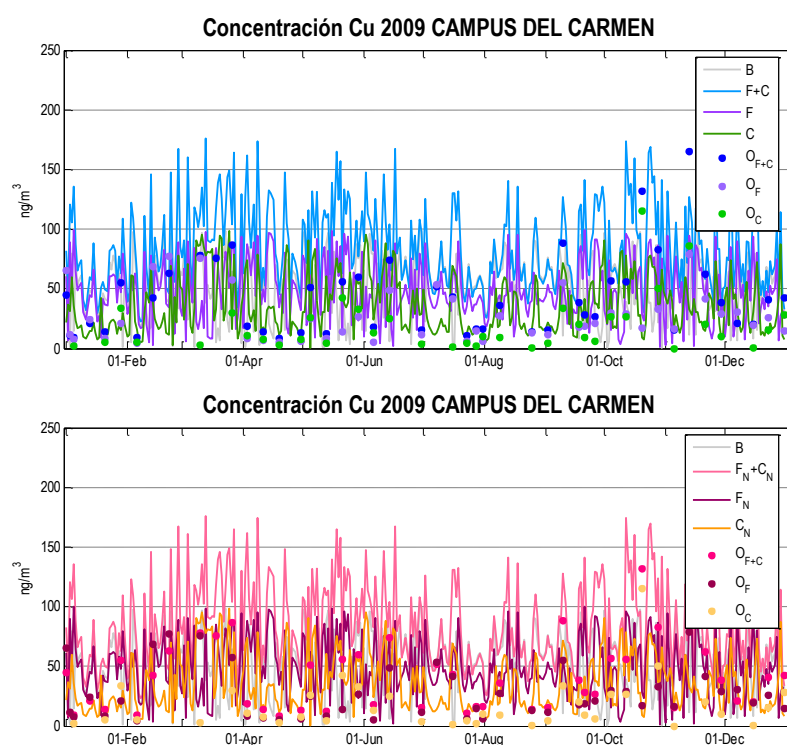


Figura 5.149. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] sup., [B] vs [F_N+C_N] inf.) y observaciones medidas en Campus del Carmen para Cu (2009).

En la Tabla 5.17 se presentan los valores estadísticos medios para el Cu. Como ya se vio gráficamente, y como muestra dicha tabla, el modelo no se comportó especialmente bien para este metal. El MFE en todas las configuraciones es superior a 100%, cuando no debería ser superior a 75% para juzgar como buena una simulación. El MFB muestra mejores resultados para el dominio andaluz (HU025), aunque también se supera el $\pm 60\%$ de límite objetivo. Además, los valores de RMSE son excesivamente altos como para considerar como aceptables estas simulaciones. Algo similar sucede cuando se tratan las estaciones individualmente (Tabla 5.18): Montseny y Campus del Carmen tienen las mejores estadísticas, aunque en ningún caso se obtienen métricas dentro de los límites aceptables.

Tabla 5.17. Valores estadísticos medios de Cu para cada simulación calculados con los distintos conjuntos de estaciones de medida de calidad del aire.

SIMULACIÓN	BIAS ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)	MFB (%)	MFE (%)	RMSE ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)
FONDO SP02 [B]	-29.458	-133	137	42.3
FONDO SP02 [F+C]	-30.399	-148	150	43.1
FONDO SP02 [F _N +C _N]	-30.007	-137	140	42.8
CAT025 [B]	-15.471	-108	116	19.8
CAT025 [F+C]	-16.180	-122	128	20.4
CAT025 [F]	-5.676	-114	116	8.2
CAT025 [C]	-11.222	-123	138	13.9
CAT025 [F _N +C _N]	-15.773	-111	119	20.1
CAT025 [F _N]	-5.338	-93	96	8.0
CAT025 [C _N]	-11.153	-120	135	13.8
HU025 [B]	4.775	-76	139	55.2
HU025 [F+C]	7.925	-80	145	60.4
HU025 [F]	4.928	-82	149	44.2
HU025 [C]	-2.861	-77	138	24.1
HU025 [F _N +C _N]	8.468	-74	140	60.2
HU025 [F _N]	5.369	-75	141	44.0
HU025 [C _N]	-2.762	-74	136	24.1

Tabla 5.18. Valores estadísticos de Cu para cada simulación calculados en las distintas estaciones de medida de calidad del aire (en ng m⁻³)

SIMUL.	ESTACIÓN	MOD.	OBS.	σ_M	σ_O	BIAS	MFB	MFE	RMSE
[B]	Barcelona	4.81	26.59	3.36	16.95	-21.775	-130%	133%	27.5
	Montseny	2.07	4.93	1.17	3.23	-2.862	-64%	82%	4.5
	Alcalá de G.	2.57	29.36	1.57	18.24	-26.790	-154%	162%	32.8
	Príncipes	4.61	35.05	4.25	11.55	-30.443	-154%	154%	32.9
	San Fernando	2.38	28.35	1.56	19.64	-25.963	-163%	163%	32.3
	Campus del C.	109.49	39.83	77.71	29.88	69.653	87%	95%	100.3
[F+C]	Barcelona	3.97	26.59	3.05	16.95	-22.614	-140%	143%	28.2
	Montseny	1.62	4.93	1.03	3.23	-3.311	-83%	98%	4.7
	Alcalá de G.	2.11	29.36	1.35	18.24	-27.257	-160%	166%	33.2
	Príncipes	3.44	35.05	3.51	11.55	-31.615	-164%	164%	33.9
	San Fernando	1.81	28.35	1.29	19.64	-26.532	-171%	171%	32.8
	Campus del C.	120.44	39.83	87.53	29.88	80.609	93%	98%	114.8
[F]	Barcelona	1.65	9.53	1.14	8.24	-7.879	-127%	127%	11.4
	Montseny	0.66	1.93	0.38	1.38	-1.270	-89%	92%	1.9
	Alcalá de G.	1.16	11.67	1.01	7.97	-10.510	-151%	151%	13.4
	Príncipes	1.96	21.89	2.44	9.71	-19.931	-166%	166%	22.3
	San Fernando	1.05	22.56	1.21	17.31	-21.503	-177%	177%	27.6
	Campus del C.	86.57	32.58	62.00	44.14	53.990	96%	106%	89.1
[C]	Barcelona	2.25	17.70	1.83	10.85	-15.455	-146%	151%	18.8
	Montseny	0.98	3.32	0.68	2.69	-2.338	-75%	109%	3.7
	Alcalá de G.	0.86	19.80	0.44	12.11	-18.946	-179%	179%	22.6
	Príncipes	1.48	15.22	1.16	11.54	-13.746	-138%	148%	18.2
	San Fernando	0.95	11.26	0.56	13.05	-10.308	-144%	149%	16.6
	Campus del C.	36.27	16.99	27.62	17.19	19.276	73%	99%	35.4
[F _N +C _N]	Barcelona	4.39	26.59	3.03	16.95	-22.200	-134%	137%	27.9
	Montseny	2.01	4.93	0.96	3.23	-2.921	-63%	82%	4.5
	Alcalá de G.	2.74	29.36	1.27	18.24	-26.626	-152%	159%	32.6
	Príncipes	4.05	35.05	3.46	11.55	-30.999	-157%	157%	33.3
	San Fernando	2.37	28.35	1.26	19.64	-25.978	-162%	162%	32.4
	Campus del C.	120.89	39.83	87.53	29.88	81.054	94%	98%	115.1
[F _N]	Barcelona	2.00	9.53	1.12	8.24	-7.529	-113%	113%	11.2
	Montseny	0.97	1.93	0.34	1.38	-0.956	-53%	61%	1.7
	Alcalá de G.	1.69	11.67	0.98	7.97	-9.984	-134%	134%	13.0
	Príncipes	2.45	21.89	2.40	9.71	-19.439	-157%	157%	21.8
	San Fernando	1.50	22.56	1.20	17.31	-21.059	-167%	167%	27.3
	Campus del C.	86.94	32.58	61.99	44.14	54.353	96%	106%	89.3
[C _N]	Barcelona	2.31	17.70	1.83	10.85	-15.390	-144%	149%	18.7
	Montseny	1.06	3.32	0.66	2.69	-2.262	-69%	104%	3.6
	Alcalá de G.	0.98	19.80	0.42	12.11	-18.824	-176%	176%	22.5
	Príncipes	1.59	15.22	1.16	11.54	-13.630	-135%	145%	18.1
	San Fernando	1.05	11.26	0.55	13.05	-10.213	-139%	144%	16.6
	Campus del C.	36.35	16.99	27.63	17.19	19.356	74%	99%	35.5

El Cr presenta unas series temporales ligeramente bajas en comparación con las medidas registradas en las estaciones. En algunas de ellas, como Niembro, Campisábalos, Víznar o Els Torms (Figuras 5.150, 5.151, 5.153 y 5.154), se observa una monotonía en dichas medidas, lo que parece indicar que existían niveles de contaminación por debajo del límite de detección del instrumento. En la estación de Niembro, durante la segunda mitad del año se observa una similitud entre modelo y observaciones, sobre todo con la simulación $[F_N+C_N]$, aunque ésta queda por debajo de las medidas registradas. El depósito en esta estación y en Campisábalos (Figuras 5.150 y 5.151, parte inferior), al igual que ocurría en el resto de contaminantes, queda muy infraestimado por CHIMERE. San Pablo de los Montes, Alcalá de Guadaira, Carranque, Lepanto, Príncipes, Ronda del Valle y San Fernando muestran en sus figuras el mismo comportamiento que el Cu: una gran infraestimación. En todas ellas, la simulación $[F_N+C_N]$ ha aumentado respecto a $[F+C]$ y $[B]$, pero en ningún caso se alcanzan los valores observados. Montseny presenta la mayor semejanza entre dichas observaciones y las series temporales, semejanza que aumenta en la simulación $[F_N+C_N]$ gracias a la consideración de las emisiones naturales. Aun así, continúan existiendo puntos elevados que no han sido capturados por la modelización. La nueva configuración con la resuspensión del polvo como fuente de emisiones naturales consiguió aumentar en aproximadamente 1 ng m^{-3} las series temporales simuladas. Los malos resultados obtenidos para el Cr parecen responder, principalmente, a una infraestimación de las emisiones antropogénicas consideradas. Como ya se comentó en apartados anteriores, el trabajo realizado por Chen et al. (2013), basado en medidas de emisiones en chimeneas del complejo industrial de San Roque, aportaba valores de emisión de Cr sobre esta área de Andalucía muy superiores a las incluidas en el inventario original del MAGRAMA. La suma de los flujos de las fuentes puntuales del inventario del MAGRAMA más cercanas a dicho complejo industrial (Tabla H.6 del Anexo H, señaladas en rojo) arrojaba un valor de 0.71 Mg año^{-1} , mientras que en el estudio de Chen et al. (2013) dichas emisiones eran cuatro veces superiores (2.94 Mg año^{-1}). Aun así, y a pesar del completo estudio de emisiones que incluyen los autores, sus simulaciones en aire de Cr realizadas con el modelo HYSPLIT muestran todavía una leve infraestimación. Todo ello recalca la importancia de disponer de un buen inventario de emisiones a alta resolución, tanto temporal como espacial, sobre todo cuando se realizan simulaciones como las mostradas en esta tesis en dominios a alta resolución. Por otra parte, en el caso del Cr, la consideración del mismo como metal inerte debe ser tomada con precaución, dadas las reacciones químicas mencionadas por Seigneur & Constantinou (1995) que implican cambios de oxidación de este metal.

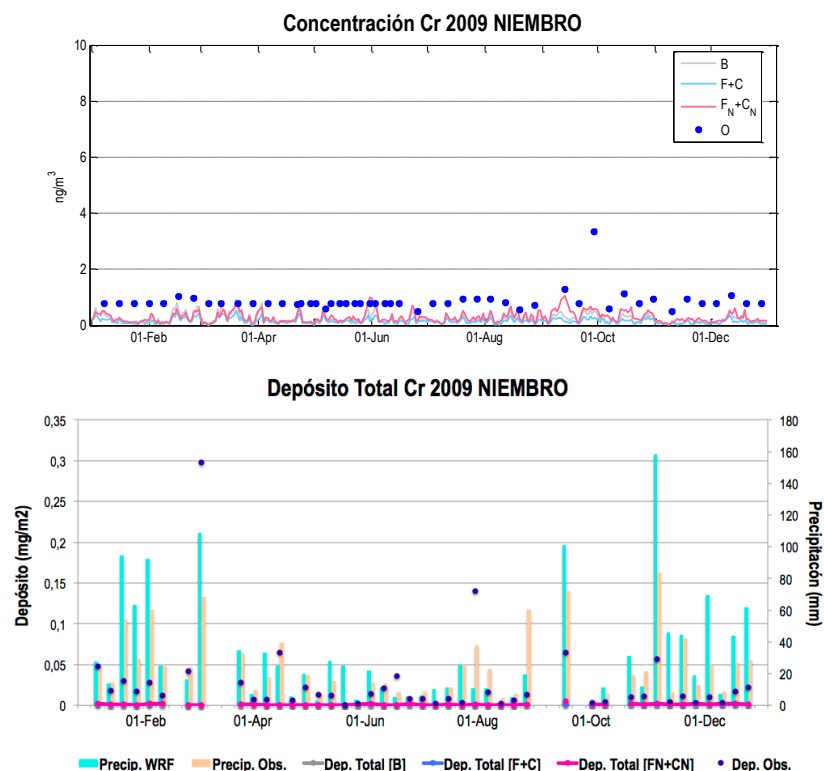


Figura 5.150. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Niembro para Cr (2009) (parte superior). Se incluye también el depósito y la precipitación (parte inferior), simulados y observados.

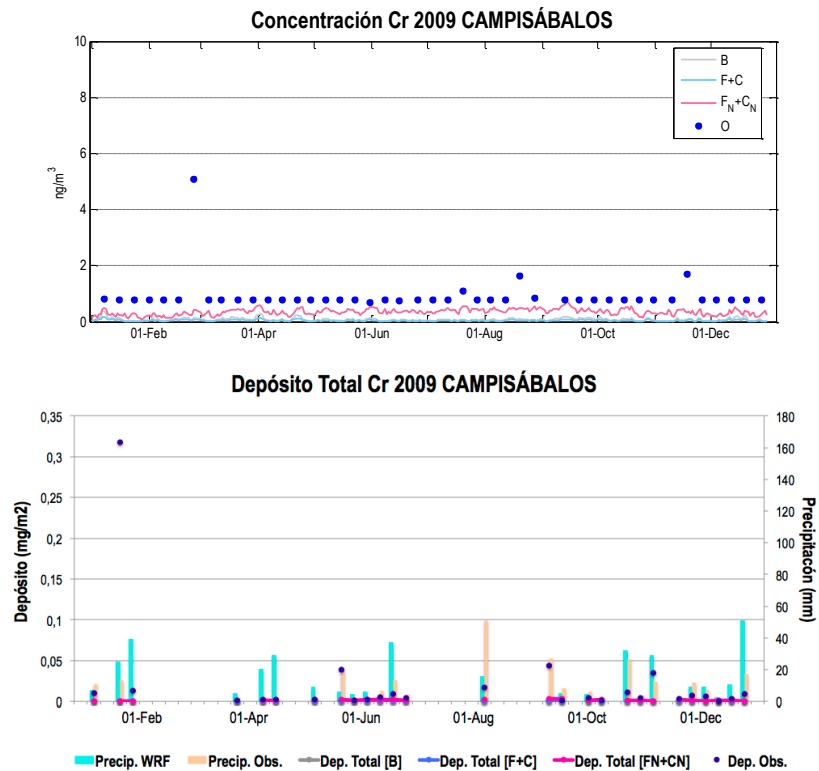


Figura 5.151. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Campisábalos para Cr (2009) (parte superior). Se incluye también el depósito y la precipitación (parte inferior), simulados y observados.

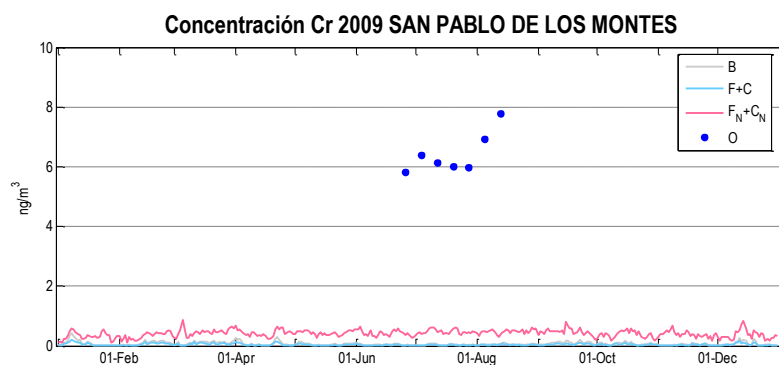


Figura 5.152. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en San Pablo de los Montes para Cr (2009).

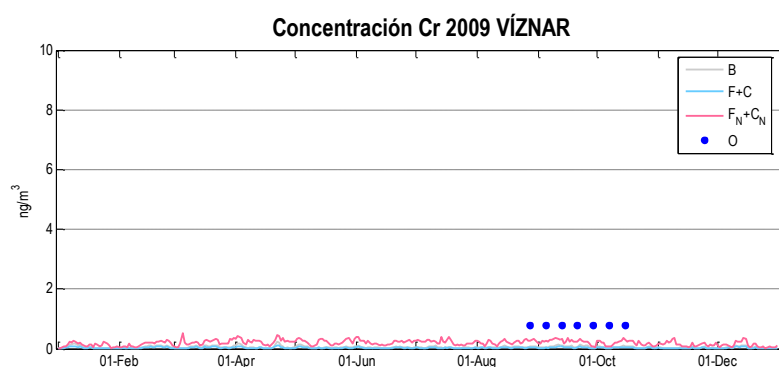


Figura 5.153. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Víznar para Cr (2009).

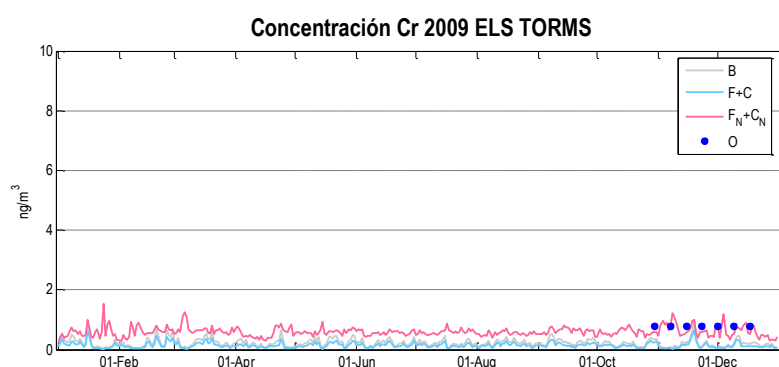


Figura 5.154. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Els Torms para Cr (2009).

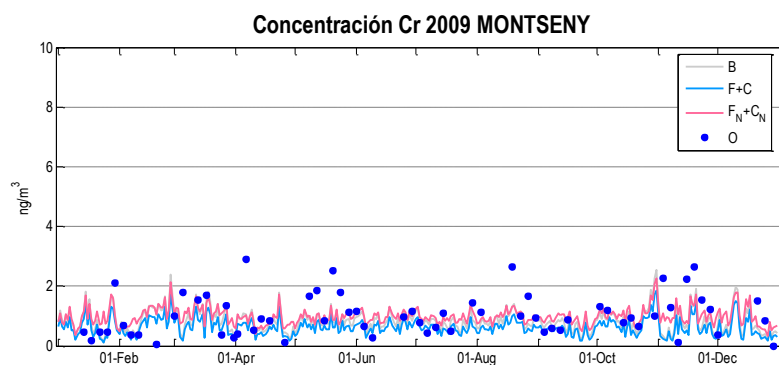


Figura 5.155. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Montseny para Cr (2009).

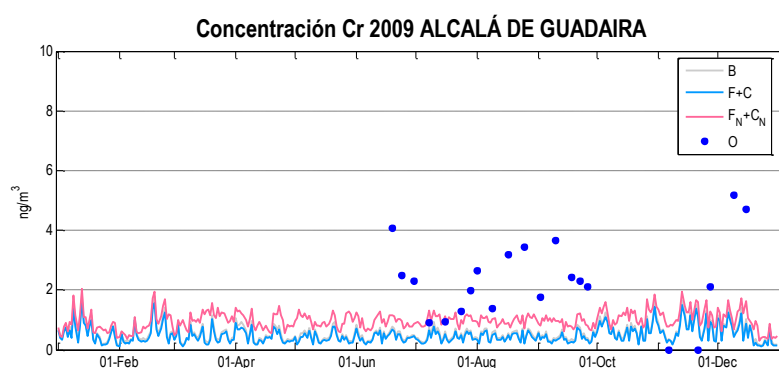


Figura 5.156. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Alcalá de Guadaira para Cr (2009).

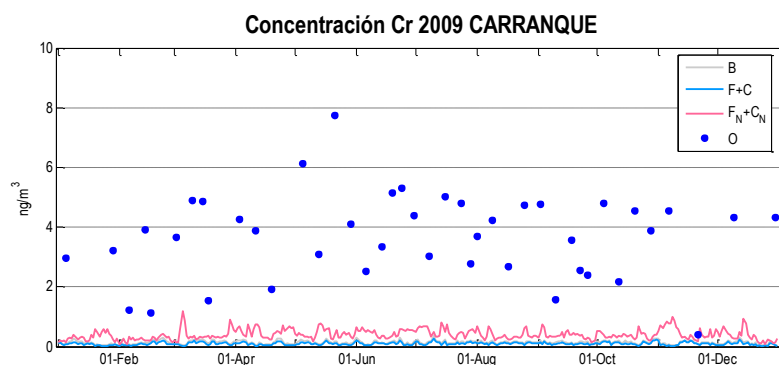


Figura 5.157. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Carranque para Cr (2009).

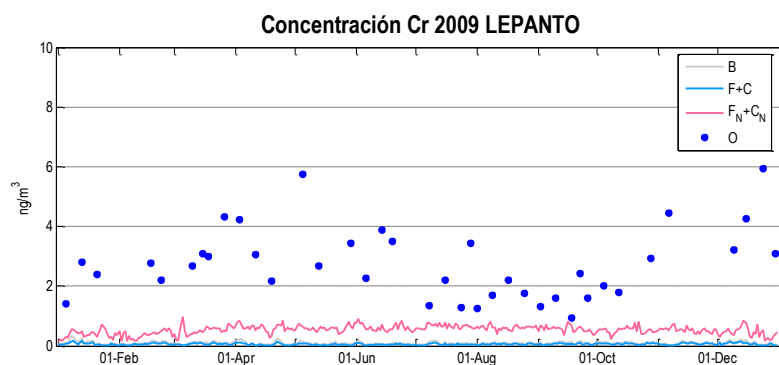


Figura 5.158. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Lepanto para Cr (2009).

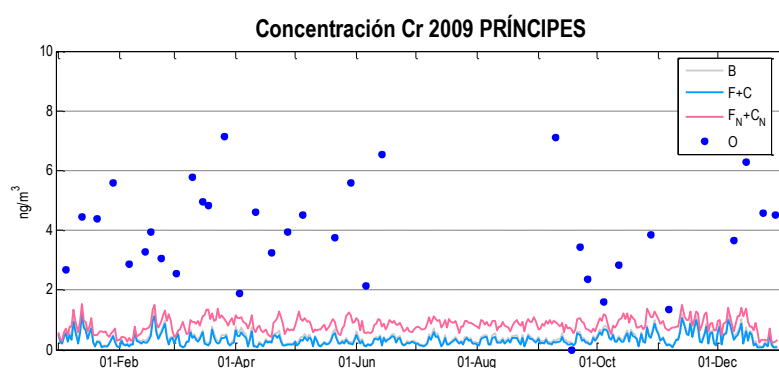


Figura 5.159. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Príncipes para Cr (2009).

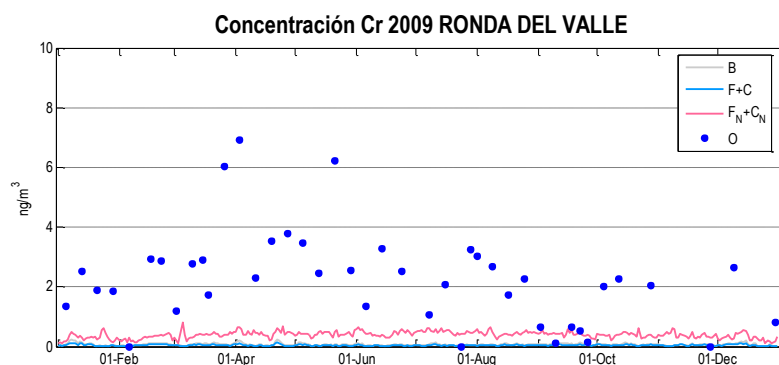


Figura 5.160. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Ronda del Valle para Cr (2009).

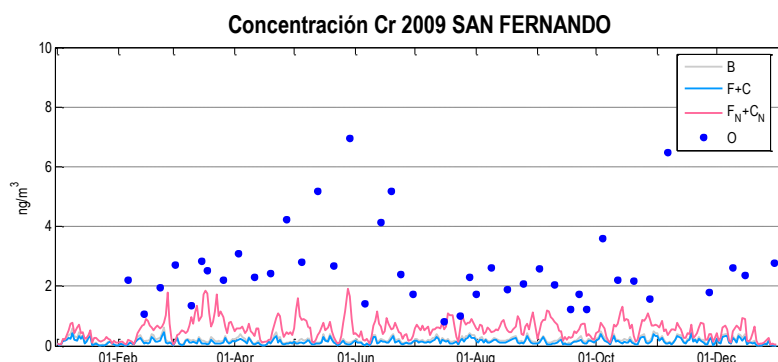


Figura 5.161. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en San Fernando para Cr (2009).

La infraestimación de las observaciones de Cr también está presente en las simulaciones de los dominios a alta resolución. En todas las estaciones se observa un incremento del valor medio de la series temporales con emisiones naturales ([F_N+C_N], [F_N] y [C_N]), pero en ningún caso es suficiente para reproducir las observaciones. Así, la estación de Barcelona (Figura 5.162) presenta una gran infravaloración, más pronunciada durante los meses de febrero, marzo y julio. En la Figura 5.18, presentada en el apartado 5.3, se observaron ciertas diferencias entre las emisiones utilizadas por el modelo y las originales del inventario del MAGRAMA (antes de su mallado EMEP); por ejemplo, para el dominio CAT025, las fuentes que en el MAGRAMA se encontraban en la misma posición que esta estación de Barcelona, para el modelo aparecen situadas al noreste de la misma. En Montseny (Figura 5.163) las observaciones son más bajas y la infravaloración es menor, aunque tampoco se consigue simular las medidas registradas. El resto de estaciones (Alcalá de Guadaira, Príncipes, San Fernando y Campus del Carmen) muestran un comportamiento de CHIMERE similar y, aunque los valores observados más bajos son reproducidos por el modelo, los altos y más importantes quedan muy por encima de lo que se ha conseguido simular.

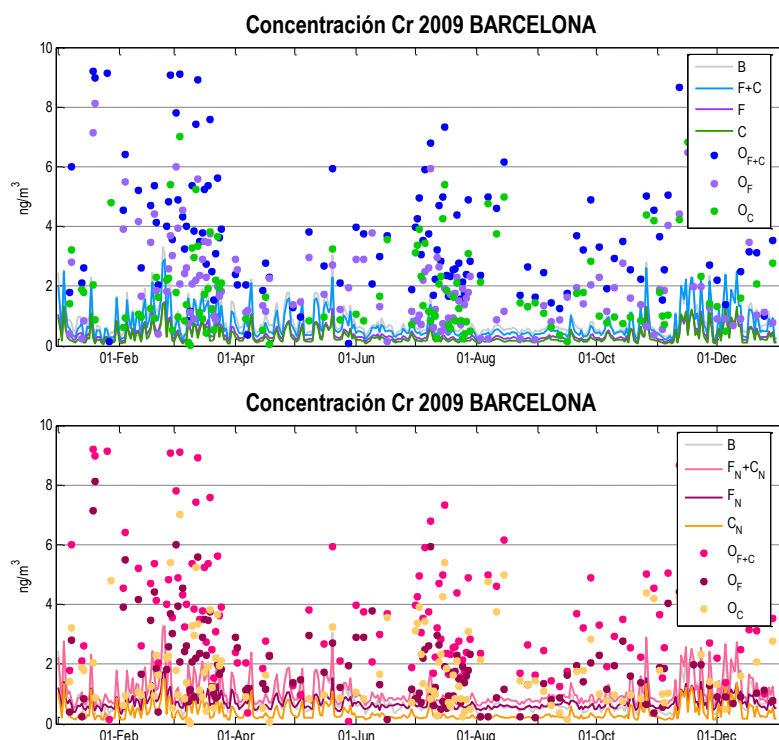


Figura 5.162. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en CAT025 ([B] vs [F+C] superior, y [B] vs [F_N+C_N] inferior) y observaciones medidas en Barcelona para Cr (2009).

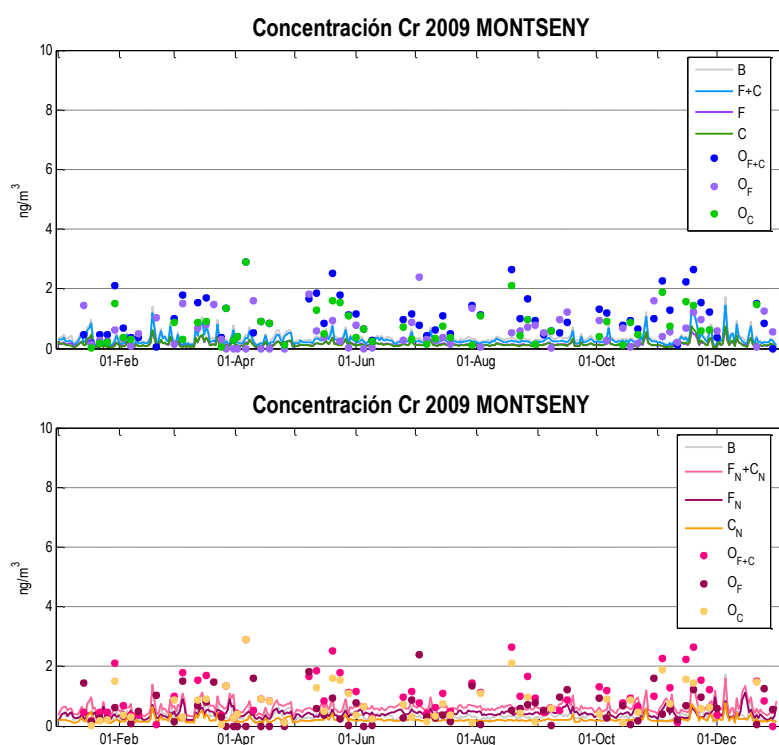


Figura 5.163. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en CAT025 ([B] vs [F+C] superior, y [B] vs [F_N+C_N] inferior) y observaciones medidas en Montseny para Cr (2009).

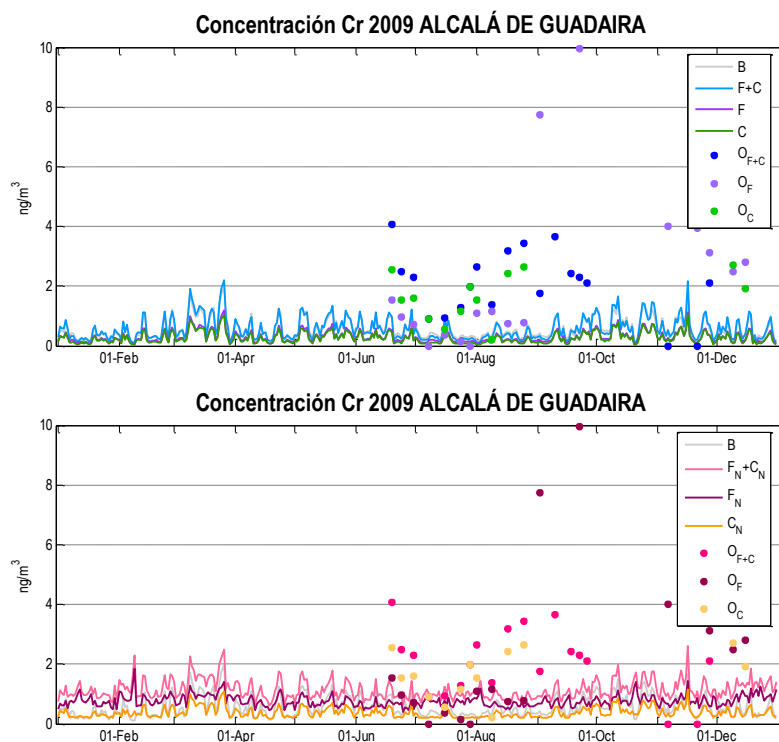


Figura 5.164. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] sup., y [B] vs [F_N+C_N] inf.) y observaciones medidas en Alcalá de Guadaira para Cr (2009).

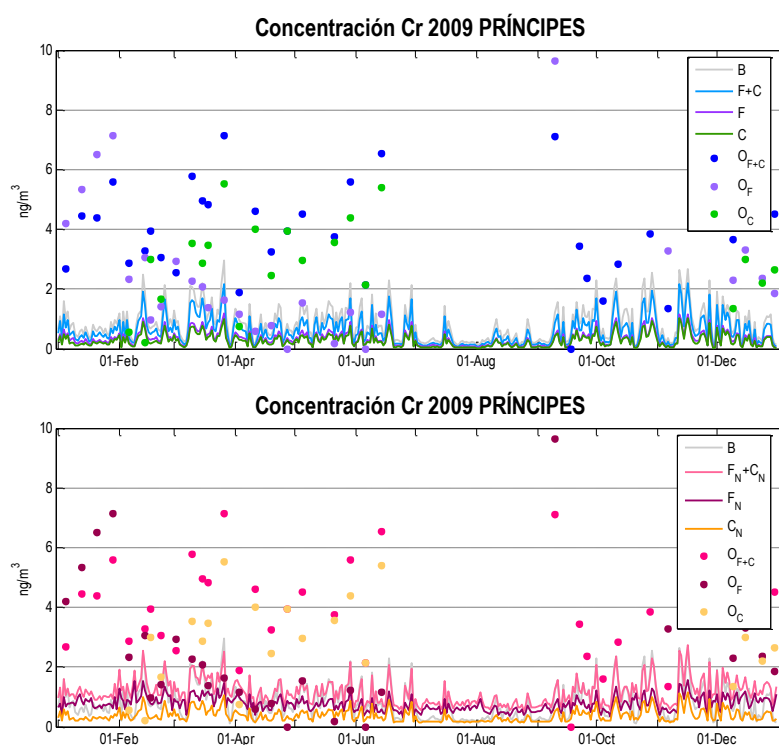


Figura 5.165. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] superior, y [B] vs [F_N+C_N] inferior) y observaciones medidas en Príncipes para Cr (2009).

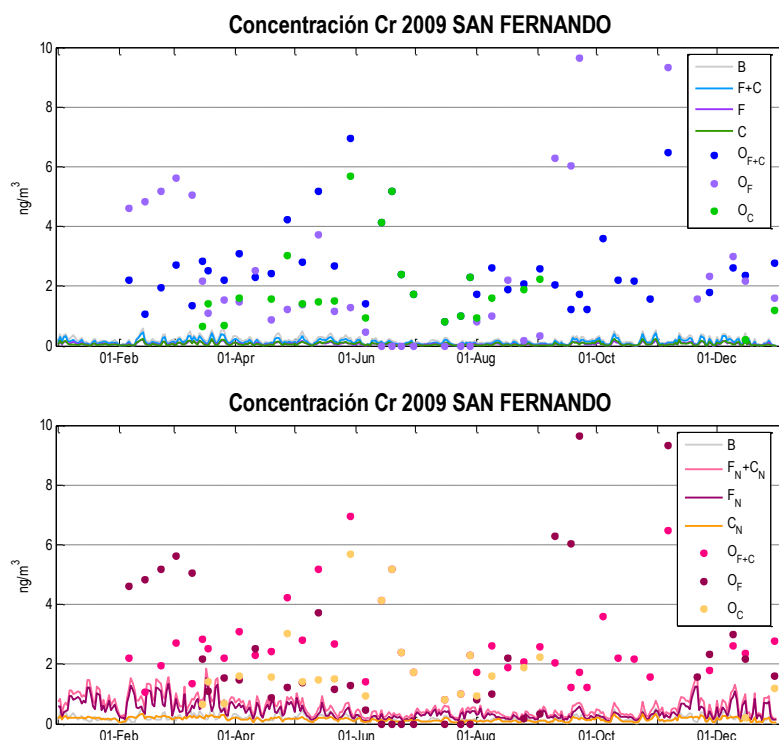


Figura 5.166. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] superior, y [B] vs [F_N+C_N] inf.) y observaciones medidas en San Fernando para Cr (2009).

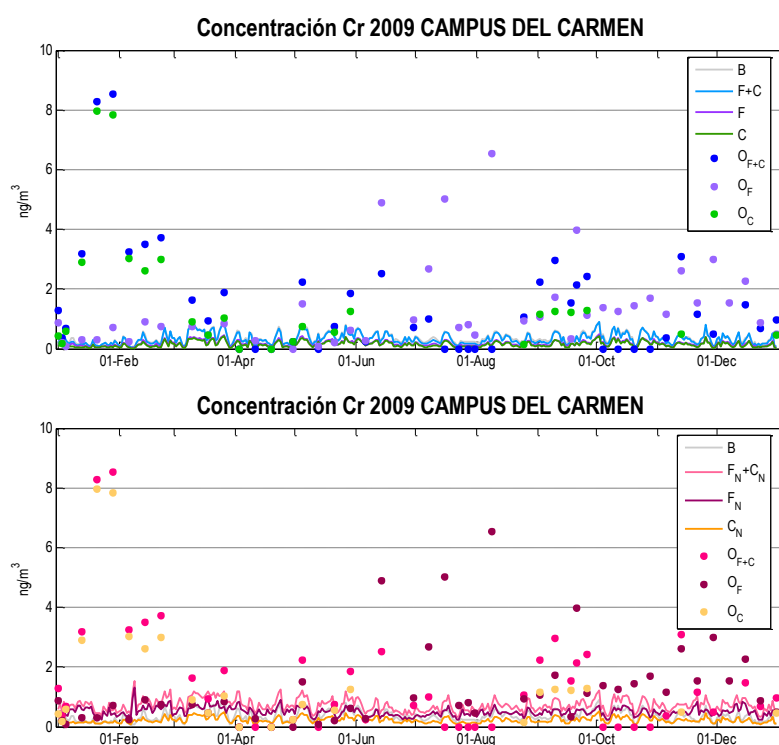


Figura 5.167. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] sup., [B] vs [F_N+C_N] inf.) y observaciones medidas en Campus del Carmen para Cr (2009).

Los estadísticos calculados para el Cr se incluyen en la Tabla 5.19, y corroboran los resultados encontrados mediante el análisis de las series temporales. La fracción fina [F_N] (con emisiones naturales añadidas) arroja los mejores resultados en los dominios CAT025 y HU025, aunque sólo el valor de MFB del primero se encuentra por debajo del $\pm 60\%$ establecido en Boylan & Russell (2006). La fracción gruesa ha quedado en ambos casos mucho más infraestimada. La Tabla 5.20 muestra los estadísticos de cada estación de estos dos dominios por separado, y para cada configuración del modelo. Las estación catalana de Montseny es la única que presenta resultados aceptables, pues tanto MFB como MFE son inferiores a $\pm 60\%$ y 75% , respectivamente, aunque sólo lo hace para la serie temporal [F_N] y la suma [F_N+C_N]. Son, de hecho, las series temporales que han resultado con mejores métricas para todas las estaciones.

Tabla 5.19. Valores estadísticos medios de Cr para cada simulación calculados con los distintos conjuntos de estaciones de medida de calidad del aire.

SIMULACIÓN	BIAS ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)	MFB (%)	MFE (%)	RMSE ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)
FONDO SP02 [B]	-1.895	-136	143	2.2
FONDO SP02 [F+C]	-1.971	-149	153	2.3
FONDO SP02 [F_N+C_N]	-1.607	-94	106	2.0
CAT025 [B]	-2.291	-102	113	3.1
CAT025 [F+C]	-2.413	-115	124	3.2
CAT025 [F]	-1.445	-107	119	2.2
CAT025 [C]	-1.375	-117	128	2.0
CAT025 [F_N+C_N]	-2.056	-73	92	2.9
CAT025 [F_N]	-1.145	-53	84	2.0
CAT025 [C_N]	-1.318	-101	116	2.0
HU025 [B]	-2.454	-140	140	3.0
HU025 [F+C]	-2.553	-149	150	3.1
HU025 [F]	-3.044	-149	153	4.4
HU025 [C]	-2.018	-155	158	2.6
HU025 [F_N+C_N]	-2.075	-96	101	2.7
HU025 [F_N]	-2.659	-87	102	4.1
HU025 [C_N]	-1.928	-135	139	2.6

Tabla 5.20. Valores estadísticos de Cr para cada simulación calculados en las distintas estaciones de medida de calidad del aire (en ng m⁻³)

SIMUL.	ESTACIÓN	MOD.	OBS.	σ_M	σ_O	BIAS	MFB	MFE	RMSE
[B]	Barcelona	0.89	3.96	0.56	2.76	-3.071	-112%	119%	4.1
	Montseny	0.37	1.05	0.21	0.68	-0.683	-78%	97%	0.9
	Alcalá de G.	0.48	2.57	0.24	1.17	-2.091	-130%	130%	2.4
	Príncipes	1.01	4.04	0.66	1.51	-3.024	-120%	120%	3.3
	San Fernando	0.19	2.72	0.11	1.63	-2.532	-169%	169%	3.0
	Campus del C.	0.32	2.34	0.21	2.23	-2.018	-126%	126%	3.0
[F+C]	Barcelona	0.75	3.96	0.52	2.76	-3.218	-124%	129%	4.2
	Montseny	0.30	1.05	0.18	0.68	-0.754	-94%	110%	1.0
	Alcalá de G.	0.45	2.57	0.26	1.17	-2.121	-135%	135%	2.4
	Príncipes	0.75	4.04	0.51	1.51	-3.290	-138%	138%	3.6
	San Fernando	0.13	2.72	0.08	1.63	-2.588	-177%	177%	3.1
	Campus del C.	0.29	2.34	0.18	2.23	-2.048	-131%	131%	3.0
[F]	Barcelona	0.41	2.27	0.25	2.14	-1.858	-114%	118%	2.9
	Montseny	0.15	0.65	0.08	0.52	-0.506	-89%	118%	0.7
	Alcalá de G.	0.25	4.16	0.13	4.41	-3.915	-143%	147%	5.9
	Príncipes	0.41	4.40	0.28	4.10	-3.988	-139%	141%	5.7
	San Fernando	0.07	4.08	0.04	3.69	-4.010	-185%	185%	5.5
	Campus del C.	0.17	1.36	0.10	1.40	-1.191	-126%	134%	1.8
[C]	Barcelona	0.34	2.05	0.27	1.94	-1.706	-122%	132%	2.6
	Montseny	0.16	0.76	0.11	0.60	-0.598	-104%	117%	0.8
	Alcalá de G.	0.16	1.67	0.12	0.77	-1.506	-154%	154%	1.7
	Príncipes	0.35	2.83	0.28	1.40	-2.484	-145%	155%	2.8
	San Fernando	0.06	2.11	0.05	1.70	-2.053	-178%	178%	2.7
	Campus del C.	0.15	2.01	0.11	2.23	-1.858	-138%	138%	2.9
[F_N+C_N]	Barcelona	1.11	3.96	0.50	2.76	-2.853	-95%	104%	4.0
	Montseny	0.64	1.05	0.18	0.68	-0.412	-27%	64%	0.8
	Alcalá de G.	0.99	2.57	0.16	1.17	-1.575	-77%	82%	2.0
	Príncipes	1.28	4.04	0.48	1.51	-2.760	-100%	100%	3.1
	San Fernando	0.60	2.72	0.35	1.63	-2.115	-120%	120%	2.7
	Campus del C.	0.69	2.34	0.24	2.23	-1.652	-69%	84%	2.8
[F_N]	Barcelona	0.72	2.27	0.24	2.14	-1.549	-71%	87%	2.7
	Montseny	0.43	0.65	0.13	0.52	-0.225	-8%	74%	0.6
	Alcalá de G.	0.68	4.16	0.12	4.41	-3.478	-83%	106%	5.6
	Príncipes	0.84	4.40	0.26	4.10	-3.560	-93%	99%	5.5
	San Fernando	0.49	4.08	0.31	3.69	-3.593	-123%	125%	5.2
	Campus del C.	0.47	1.36	0.16	1.40	-0.886	-53%	82%	1.7
[C_N]	Barcelona	0.40	2.05	0.28	1.94	-1.651	-111%	122%	2.5
	Montseny	0.22	0.76	0.10	0.60	-0.533	-76%	98%	0.8
	Alcalá de G.	0.27	1.67	0.10	0.77	-1.396	-128%	128%	1.6
	Príncipes	0.45	2.83	0.27	1.40	-2.380	-130%	141%	2.7
	San Fernando	0.15	2.11	0.07	1.70	-1.967	-158%	160%	2.6
	Campus del C.	0.22	2.01	0.11	2.23	-1.786	-115%	116%	2.9

Del mismo modo que sucedía para otros metales, en el caso del Zn existe un grupo de estaciones que presentan unas observaciones más bajas, Niembro, Campisábalos, San Pablo de los Montes, Víznar, Els Torms, Montseny y San Fernando, donde durante la mayor parte del año no se superaron los 40 ng m^{-3} , y otro grupo con valores más elevados, Alcalá de Guadaira, Carranque, Lepanto, Príncipes y Ronda del Valle, donde se registran observaciones de hasta 160 ng m^{-3} . En general, las medidas de Zn registradas en las estaciones de medida de calidad del aire aparecen aceptablemente bien reproducidas por el modelo en las estaciones del primer grupo (todas ellas estaciones de fondo rural y fondo suburbano), mientras que en el segundo grupo (de fondo urbano) se produce una importante infraestimación. En esta ocasión, las diferencias entre las distintas simulaciones sólo son apreciables cuando la serie temporal no toma valores muy elevados. En Niembro (Figura 5.168) se dan unas observaciones bastante elevadas, de hasta 60 ng m^{-3} , y aunque CHIMERE no llega hasta esos valores, sí que se aproxima considerablemente. El depósito acumulado simulado en esta estación (Figura 5.168, parte inferior) queda también muy por debajo de las medidas reales, igual que sucede en Campisábalos (Figura 5.169, parte inferior), aunque no de forma tan pronunciada. Es importante señalar la diferencia de concentración entre Niembro y otras estaciones (Víznar, Campisábalos y Els Torms, por ejemplo), pues en la primera se triplican los valores de las demás y el modelo ha logrado capturar ambos registros. De igual forma, en Montseny (Figura 5.173) también se ha conseguido de forma casi exacta reproducir la variabilidad temporal y el orden de magnitud de las observaciones. En las estaciones andaluzas (Alcalá de Guadaira, Carranque, Lepanto, Príncipes y Ronda del Valle), donde las observaciones medidas son mayores a las registradas en las demás, existe una grave infraestimación de los niveles de Zn en el aire. El inventario de emisiones utilizado registraba en estas zonas valores muy bajos, y la concentración en aire medida revela una importante contaminación, por lo que sería necesaria una revisión de las emisiones.

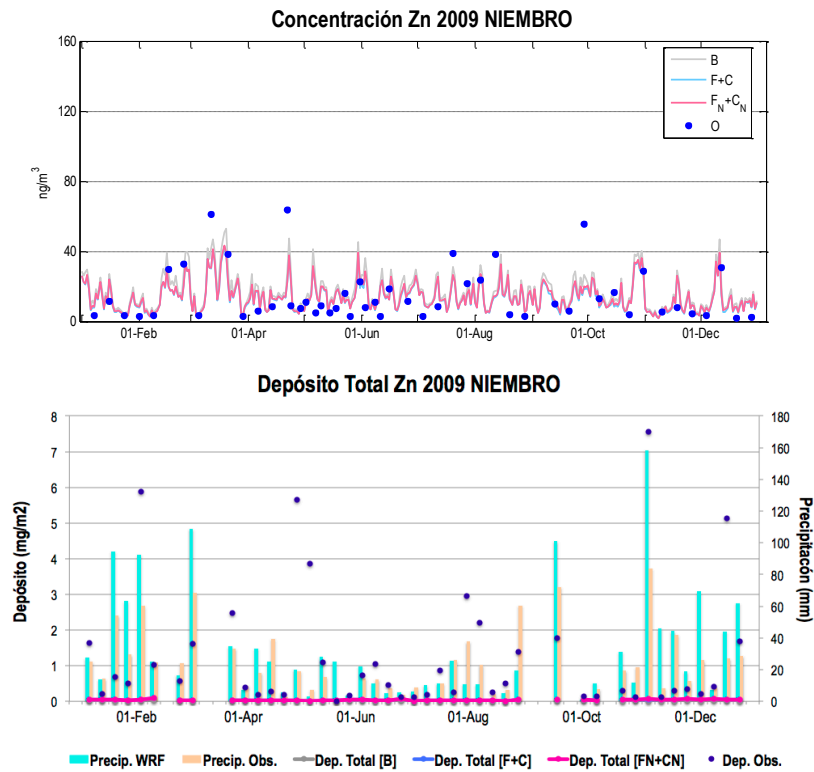


Figura 5.168. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Niembro para Zn (2009) (parte superior). Se incluye también el depósito y la precipitación (parte inferior), simulados y observados.

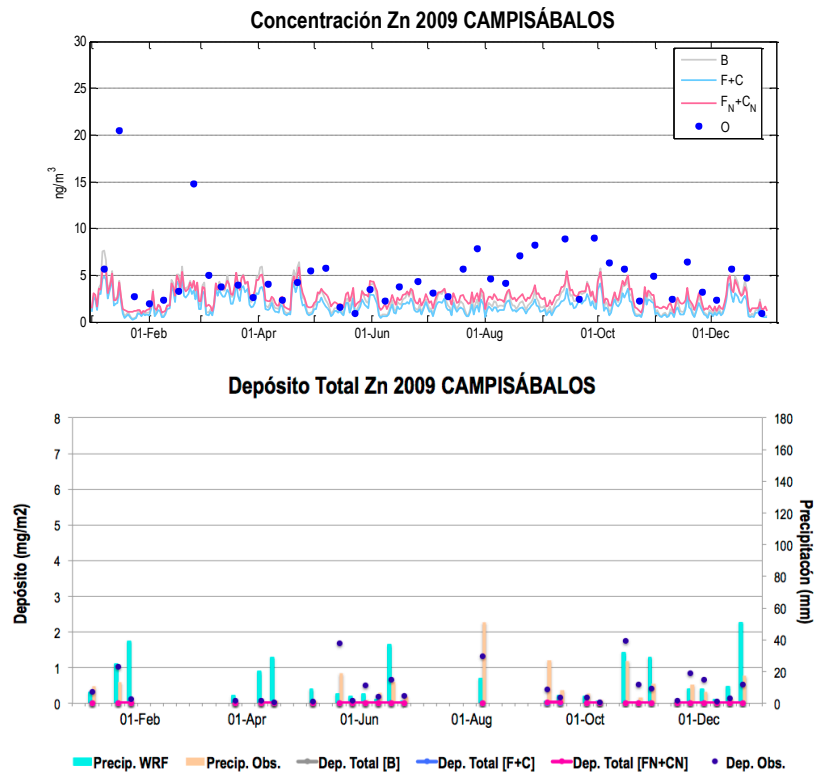


Figura 5.169. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Campisábalos para Zn (2009) (parte superior). Se incluye también el depósito y la precipitación (parte inferior), simulados y observados.

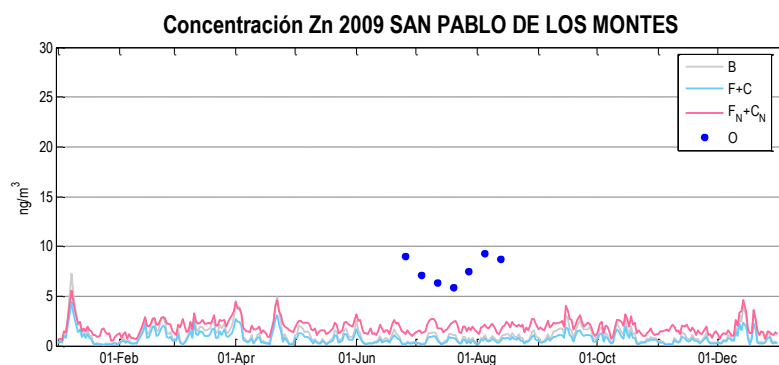


Figura 5.170. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en San Pablo de los Montes para Zn (2009).

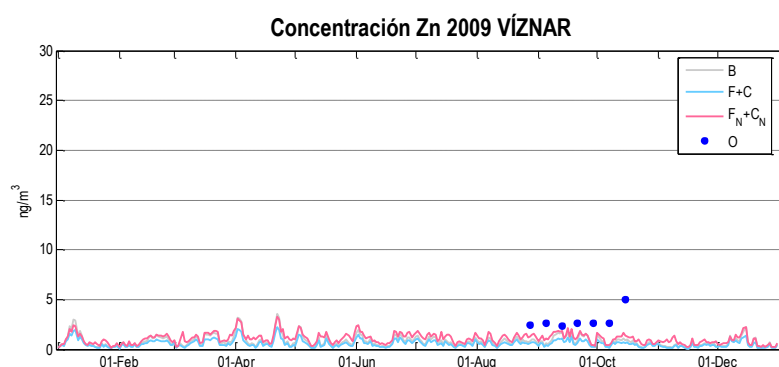


Figura 5.171. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Víznar para Zn (2009).

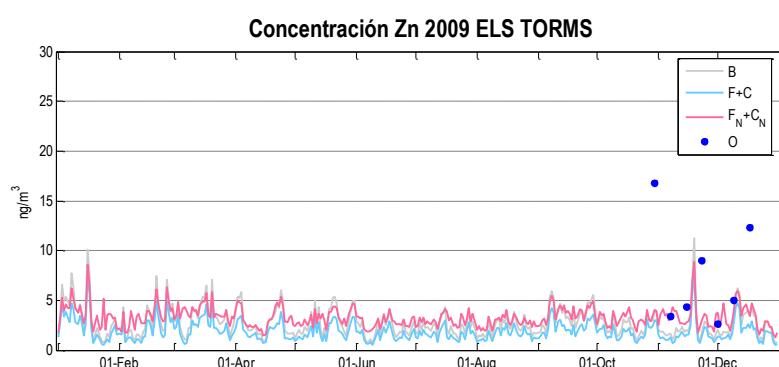


Figura 5.172. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Els Torms para Zn (2009).

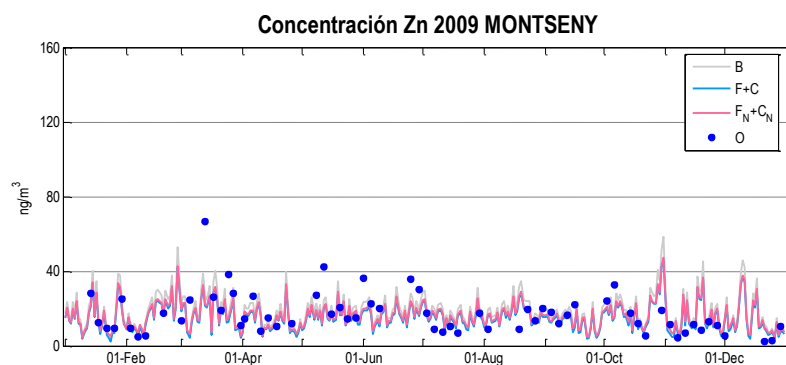


Figura 5.173. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Montseny para Zn (2009).

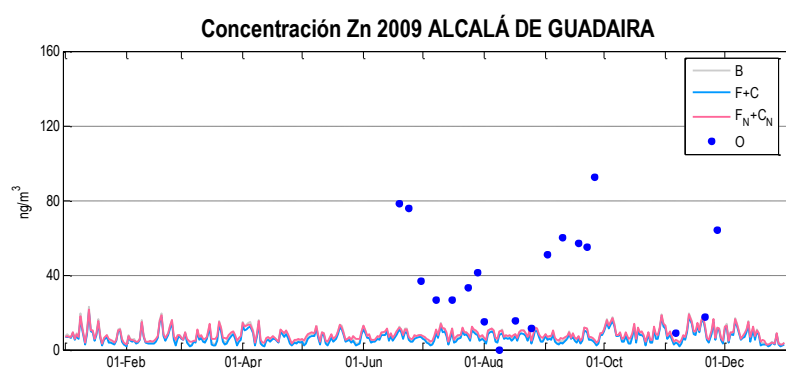


Figura 5.174. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Alcalá de Guadaira para Zn (2009).

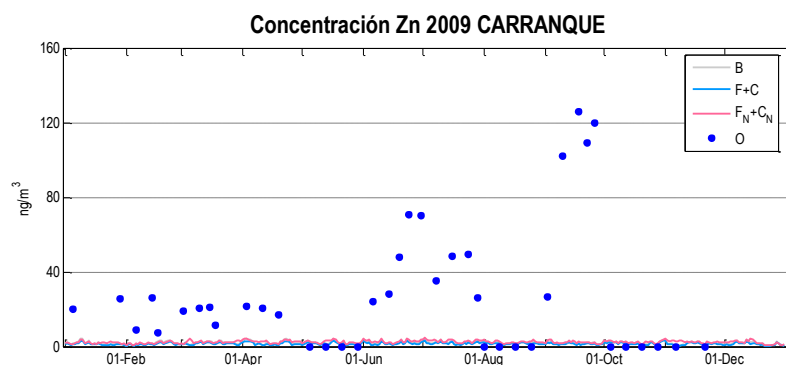


Figura 5.175. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Carranque para Zn (2009).

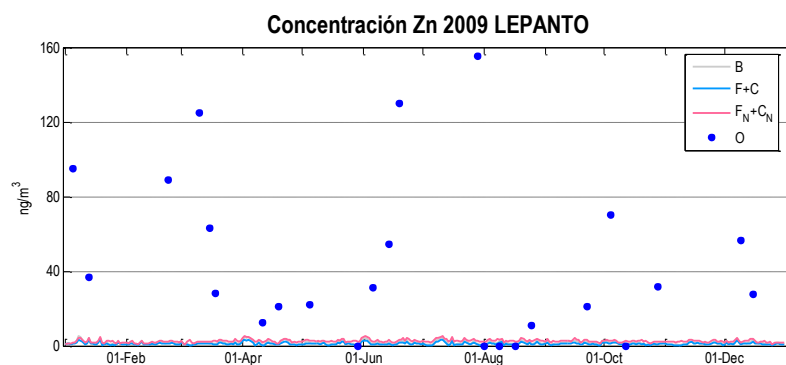


Figura 5.176. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Lepanto para Zn (2009).

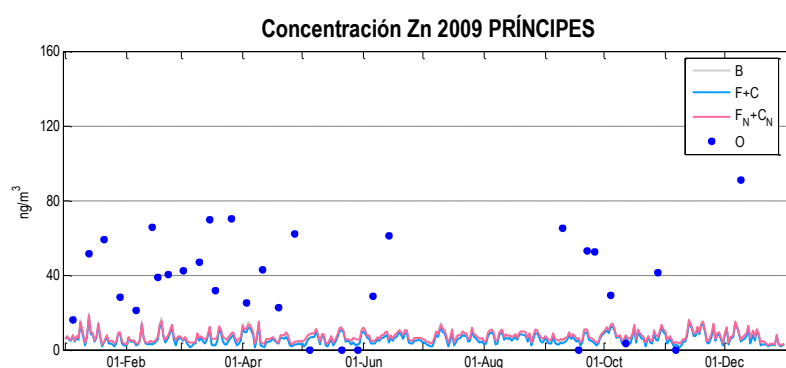


Figura 5.177. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Príncipes para Zn (2009).

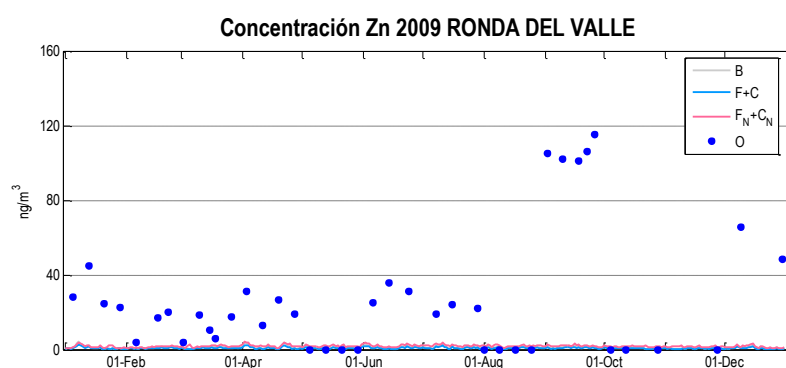


Figura 5.178. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Ronda del Valle para Zn (2009).

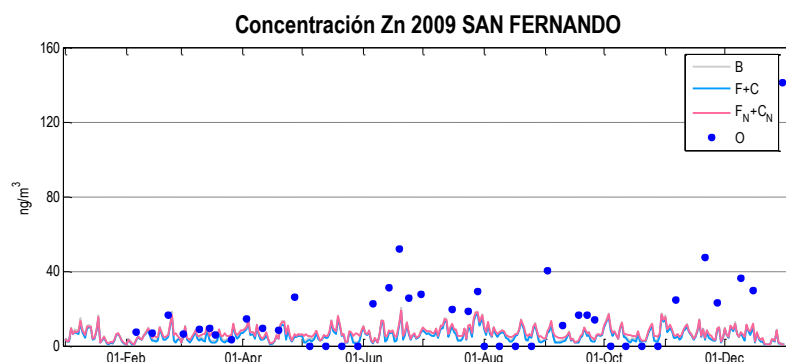


Figura 5.179. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en San Fernando para Zn (2009).

Las estación catalana de Montseny (Figura 5.181) muestra un descenso de la serie modelizada en CAT025 con respecto a la obtenida para SP02 (Figura 5.173), lo que empeora la correspondencia con las observaciones registradas. A pesar de esta leve bajada, se simula bastante bien la variabilidad temporal de este metal, así como la magnitud, a excepción de los valores más elevados. La fracción fina queda, en este caso, mejor representada por la serie temporal que la gruesa, que queda por debajo de los datos reales. En Barcelona, CHIMERE no logra alcanzar las medidas altas que se dan en los meses de marzo o julio, incrementándose en estos periodos la infravaloración de las observaciones. En casi todas las estaciones andaluzas extraídas en el dominio HU025 se observa una infraestimación incluso mayor, a excepción de Campus del Carmen (Figura 5.185), donde ya el mapa de concentración media anual de la Figura 5.46 mostraba un máximo. El modelo consigue alcanzar los valores altos medidos (de casi 100 ng m⁻³), aunque en general se observa una sobreestimación, más pronunciada en la fracción fina. Hay que recordar que además de que el propio inventario de emisiones original del MAGRAMA puede encerrar problemas de estimación de emisiones (por ejemplo, véase la comparativa con Chen et al., 2013 para el Cr), el tratamiento de las emisiones, esto es, su paso al mallado EMEP y su posterior redimensionado a la resolución de trabajo, puede producir desviaciones con respecto al propio inventario de partida.

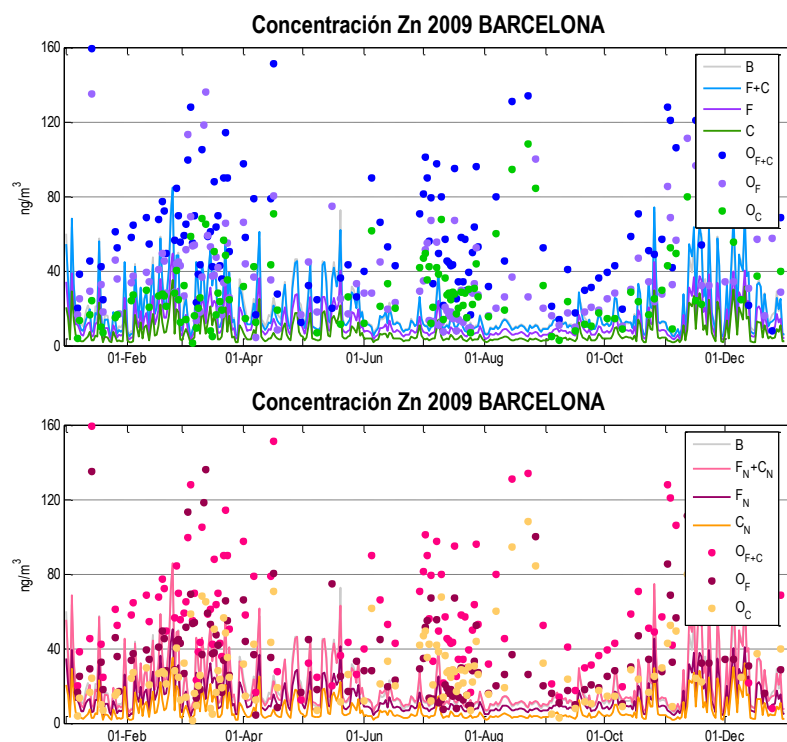


Figura 5.180. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en CAT025 ([B] vs [F+C] superior, y [B] vs [F_N+C_N] inferior) y observaciones medidas en Barcelona para Zn (2009).

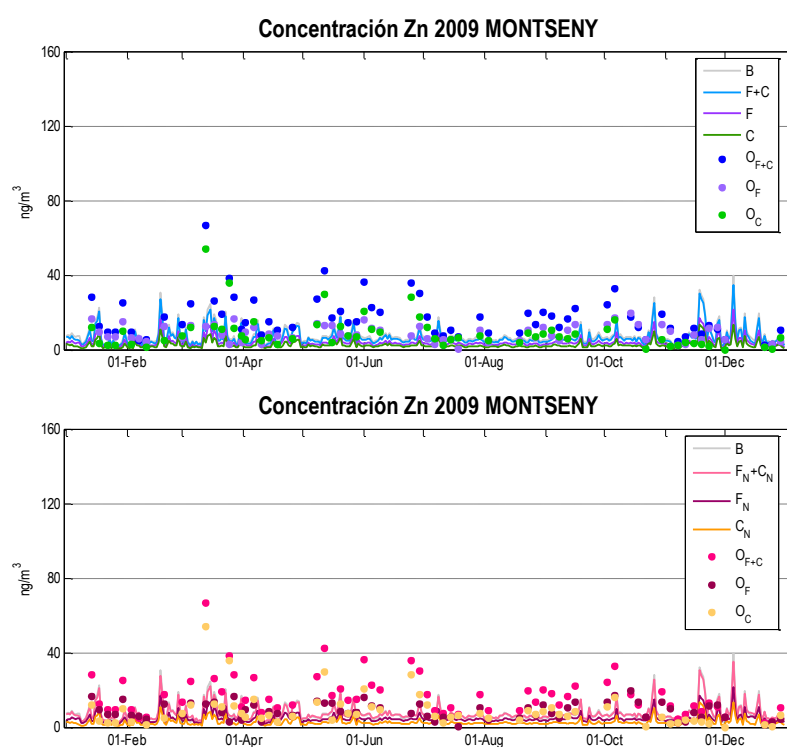


Figura 5.181. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en CAT025 ([B] vs [F+C] superior, y [B] vs [F_N+C_N] inferior) y observaciones medidas en Montseny para Zn (2009).

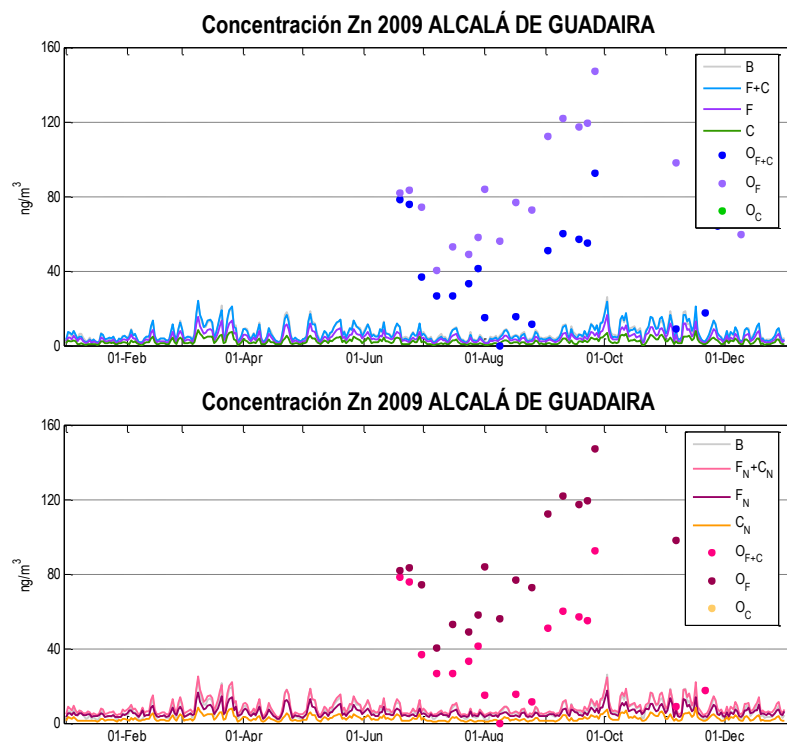


Figura 5.182. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ($[B]$ vs $[F+C]$ sup., y $[B]$ vs $[F_N+C_N]$ inf.) y observaciones medidas en Alcalá de Guadaira para Zn (2009).

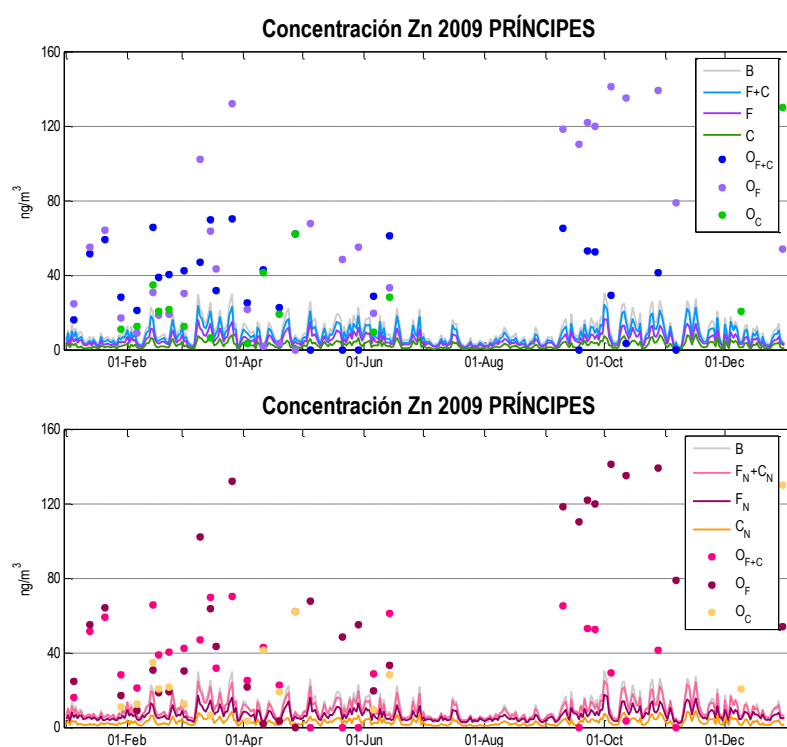


Figura 5.183. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ($[B]$ vs $[F+C]$ superior, y $[B]$ vs $[F_N+C_N]$ inferior) y observaciones medidas en Príncipes para Zn (2009).

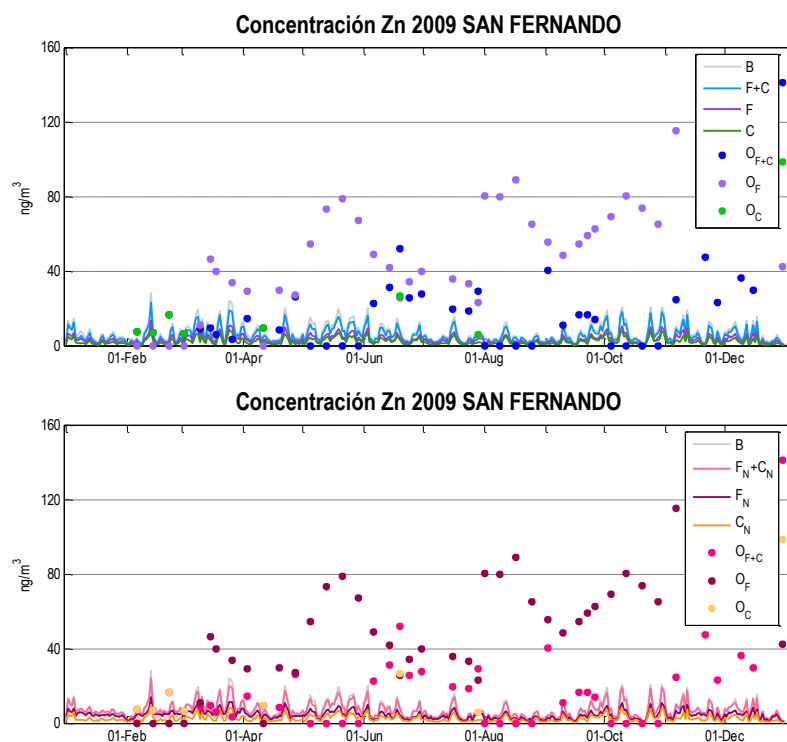


Figura 5.184. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] superior, y [B] vs [F_N+C_N] inf.) y observaciones medidas en San Fernando para Zn (2009).

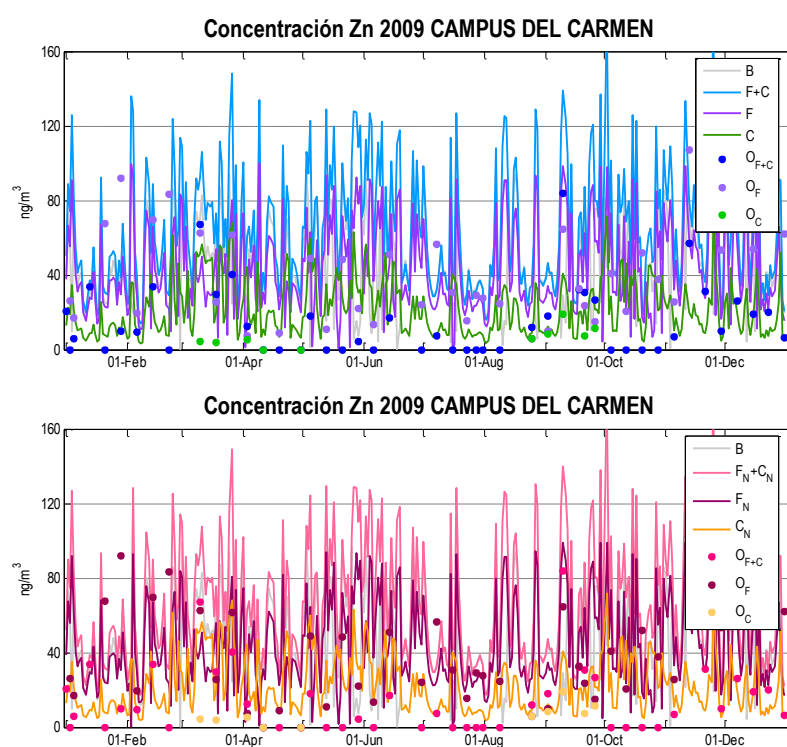


Figura 5.185. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] sup., [B] vs [F_N+C_N] inf.) y observaciones medidas en Campus del Carmen para Zn (2009).

De forma global, las estadísticas obtenidas para el Zn no son especialmente buenas (Tabla 5.21). Todos los estadísticos estudiados presentan valores muy elevados. Sin embargo, en la Tabla 5.22, donde se muestran estos resultados por estación, se obtienen los mejores estadísticos en la estación de Campus del Carmen, donde las medidas registradas eran mayores. La estadística de la fracción fina de las dos simulaciones ([F] y [F_N]) presenta datos razonables, algo que no sucede para las demás; los valores de MFB son inferiores a 20% en las dos simulaciones de esta fracción, aunque los resultados de MFE siguen siendo superiores al 75% fijado.

Tabla 5.21. Valores estadísticos medios de Zn para cada simulación calculados con los distintos conjuntos de estaciones de medida de calidad del aire.

SIMULACIÓN	BIAS (ng·m ⁻³)	MFB (%)	MFE (%)	RMSE (ng·m ⁻³)
FONDO SP02 [B]	-32,142	-79	108	52,1
FONDO SP02 [F+C]	-33,694	-92	114	52,5
FONDO SP02 [F _N +C _N]	-32,620	-75	101	51,9
CAT025 [B]	-33.931	-86	95	47.9
CAT025 [F+C]	-34.785	-93	100	48.4
CAT025 [F]	-18.195	-82	91	26.3
CAT025 [C]	-19.412	-104	117	29.3
CAT025 [F _N +C _N]	-33.699	-84	93	47.6
CAT025 [F _N]	-17.287	-70	82	25.7
CAT025 [C _N]	-19.234	-100	114	29.2
HU025 [B]	-16.442	-64	116	60.6
HU025 [F+C]	-15.481	-70	125	63.7
HU025 [F]	-41.369	-108	141	71.1
HU025 [C]	-19.882	-96	143	43.5
HU025 [F _N +C _N]	-13.917	-57	114	63.1
HU025 [F _N]	-40.235	-101	134	70.4
HU025 [C _N]	-19.588	-91	138	43.4

Tabla 5.22. Valores estadísticos de Zn para cada simulación calculados en las distintas estaciones de medida de calidad del aire (en ng m⁻³)

SIMUL.	ESTACIÓN	MOD.	OBS.	σ_M	σ_O	BIAS	MFB	MFE	RMSE
[B]	Barcelona	20.73	66.96	14.80	43.58	-46.236	-96%	103%	64.5
	Montseny	7.65	16.97	4.75	10.93	-9.322	-64%	79%	14.9
	Alcalá de G.	5.44	60.15	2.61	57.77	-54.708	-147%	147%	79.6
	Príncipes	10.65	60.22	6.82	50.13	-49.571	-120%	130%	71.3
	San Fernando	6.55	24.12	4.48	24.54	-17.574	90%	102%	31.6
	Campus del C.	71.77	27.48	52.45	22.11	44.288	83%	91%	67.7
[F+C]	Barcelona	19.99	66.96	14.90	43.58	-46.977	-100%	105%	64.8
	Montseny	6.57	16.97	4.38	10.93	-10.399	-77%	89%	15.5
	Alcalá de G.	5.07	60.15	2.65	57.77	-55.077	-151%	151%	79.8
	Príncipes	8.25	60.22	5.50	50.13	-51.966	-133%	142%	72.8
	San Fernando	5.28	24.12	3.70	24.54	-18.844	-104%	114%	32.0
	Campus del C.	79.39	27.48	58.87	22.11	51.907	97%	97%	77.4
[F]	Barcelona	12.59	37.51	8.86	25.79	-24.922	-89%	95%	36.1
	Montseny	4.02	8.77	2.49	4.37	-4.741	-65%	82%	6.8
	Alcalá de G.	3.39	88.96	1.59	31.66	-85.570	-184%	184%	91.1
	Príncipes	5.80	63.90	3.89	43.19	-58.108	-151%	151%	71.7
	San Fernando	3.44	56.15	2.26	22.98	-52.706	-173%	173%	57.5
	Campus del C.	55.72	54.62	39.08	56.45	1.107	17%	83%	72.8
[C]	Barcelona	7.15	32.99	6.03	28.38	-25.840	-113%	120%	38.3
	Montseny	2.52	8.97	1.93	8.94	-6.450	-83%	107%	11.1
	Alcalá de G.	1.14	112.63	0.28	48.54	-111.493	-195%	195%	121.6
	Príncipes	2.07	39.64	1.67	41.75	-37.564	-153%	154%	56.4
	San Fernando	1.59	22.18	0.97	29.59	-20.590	-145%	145%	36.4
	Campus del C.	25.66	11.51	15.18	10.34	14.145	72%	101%	25.4
[F _N +C _N]	Barcelona	21.10	66.96	14.83	43.58	-45.867	-95%	101%	64.0
	Montseny	7.61	16.97	4.19	10.93	-9.362	-63%	77%	14.8
	Alcalá de G.	6.78	60.15	2.17	57.77	-53.375	-135%	136%	78.6
	Príncipes	9.90	60.22	5.30	50.13	-50.320	-123%	132%	71.4
	San Fernando	6.95	24.12	3.52	24.54	-17.174	-81%	93%	31.2
	Campus del C.	80.66	27.48	58.89	22.11	53.179	92%	98%	78.3
[F _N]	Barcelona	13.53	37.51	8.79	25.79	-23.979	-82%	88%	35.4
	Montseny	4.86	8.77	2.36	4.37	-3.902	-46%	68%	6.2
	Alcalá de G.	4.77	88.96	1.21	31.66	-84.188	-178%	178%	89.9
	Príncipes	7.09	63.90	3.76	43.19	-56.815	-138%	139%	70.7
	San Fernando	4.52	56.15	2.29	22.98	-51.635	-165%	165%	56.6
	Campus del C.	56.68	54.62	39.07	56.45	2.063	19%	83%	72.8
[C _N]	Barcelona	7.32	32.99	6.03	28.38	-25.672	-111%	119%	38.2
	Montseny	2.72	8.97	1.89	8.94	-6.253	-77%	102%	11.0
	Alcalá de G.	1.52	112.63	0.28	48.54	-111.112	-193%	193%	121.2
	Príncipes	2.39	39.64	1.66	41.75	-37.249	-149%	150%	56.2
	San Fernando	1.90	22.18	0.91	29.59	-20.281	-136%	136%	36.3
	Campus del C.	25.90	11.51	15.21	10.34	14.385	73%	102%	25.5

5.5.8 Selenio

Para el último metal del estudio, el Se, no se dispone de datos en las estaciones de la red EMEP. La evaluación en el dominio SP02 se ha realizado con las series temporales extraídas para Montseny, Alcalá de Guadaira, Carranque, Lepanto, Príncipes, Ronda del Valle y San Fernando. En Montseny, las observaciones aparecen fuertemente sobreestimadas (Figura 5.186), con valores de hasta un orden de magnitud superior. Como se verá, esta sobreestimación se reduce para el dominio CAT025. Los valores tan altos que mostraban los mapas de concentración media anual no se corresponden con medidas reales, por lo que habría que hacer una revisión de las emisiones en esta zona del país. Por el contrario, en Carranque, Lepanto y Ronda del Valle (Figuras 5.188, 5.189 y 5.191, respectivamente), las series temporales presentan valores muy bajos, de apenas 0.5 ng m^{-3} , algo que se corresponde con la mayor parte de las medidas registradas en estas estaciones; no obstante, las observaciones más elevadas se alejan de la serie modelizada, quedando por encima de ésta. En Alcalá de Guadaira (Figura 5.187) y Príncipes (Figura 5.190) los valores observados son más altos, superiores en ambos casos a 5 ng m^{-3} , y las series temporales de CHIMERE también presentan valores más elevados que se corresponden bastante bien con las observaciones (a excepción de dos puntos aislados que se dan en abril en Príncipes). Por último, en la Figura 5.192 se muestra la estación de San Fernando, la cual presenta una alta similitud entre la modelización y las observaciones registradas, tanto en la variabilidad temporal como en la magnitud de los valores. Es conveniente tener en cuenta que el Se puede encontrarse en la atmósfera en forma de partícula o como gas (Mosher & Duce, 1987), aspecto que no ha sido considerado en esta tesis.

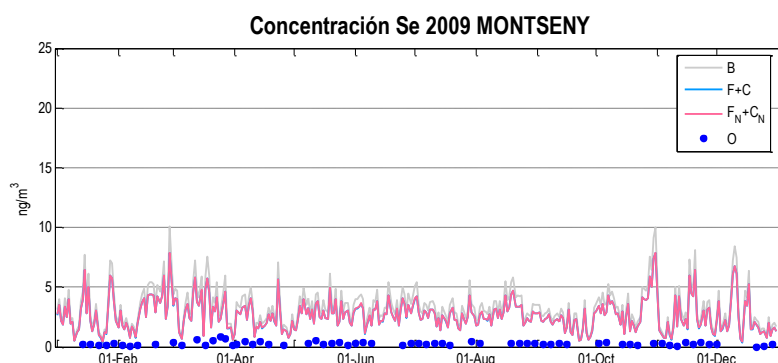


Figura 5.186. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Montseny para Se (2009).

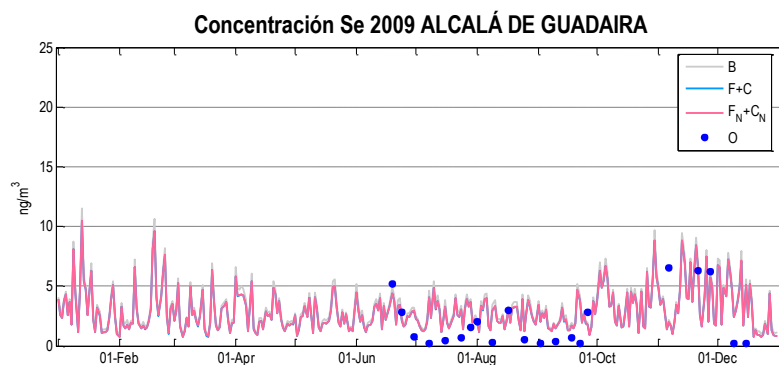


Figura 5.187. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Alcalá de Guadaira para Se (2009).

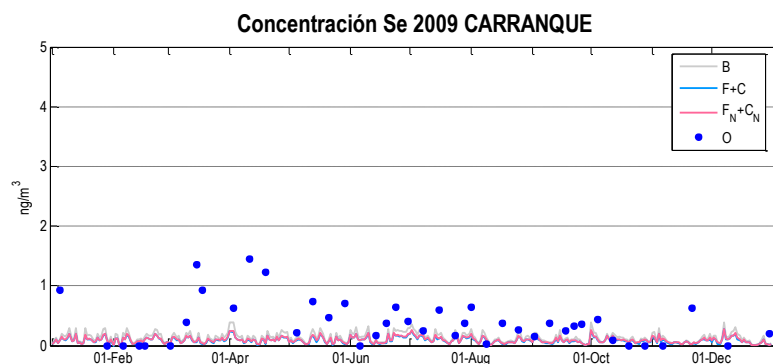


Figura 5.188. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Carranque para Se (2009).

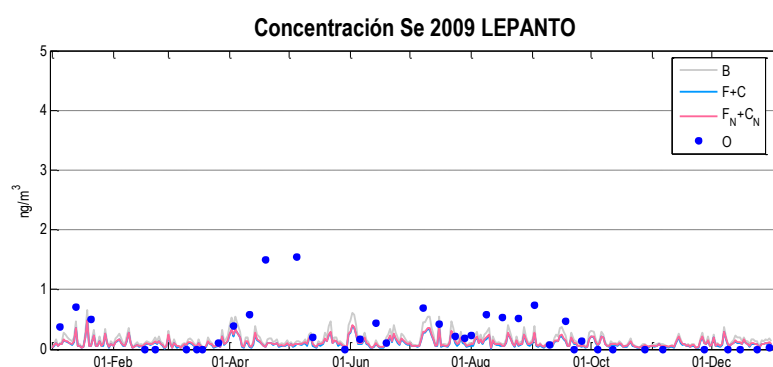


Figura 5.189. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Lepanto para Se (2009).

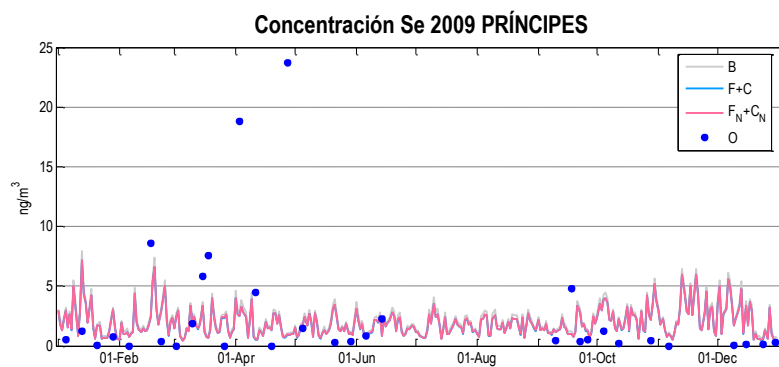


Figura 5.190. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Príncipes para Se (2009).

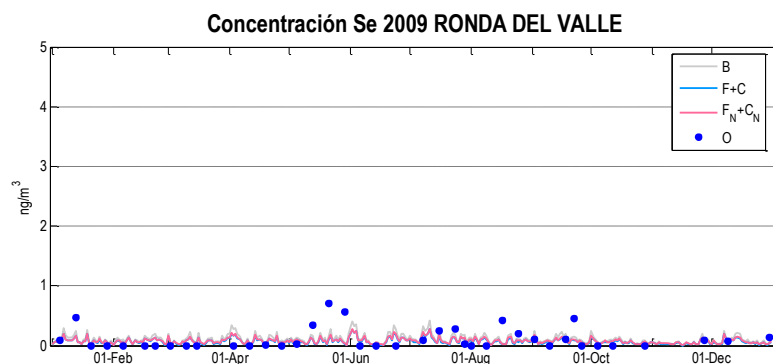


Figura 5.191. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en Ronda del Valle para Se (2009).

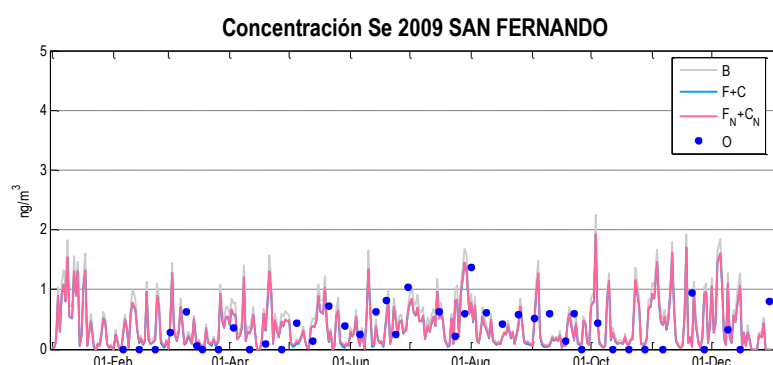


Figura 5.192. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en SP02 ([B] vs [F+C] vs [F_N+C_N]) y observaciones medidas en San Fernando para Se (2009).

Las series temporales extraídas a alta resolución en Barcelona (Figura 5.193) revelan que las elevadas concentraciones del modelo que se vieron en la Figura 5.53 no se corresponden con las observaciones. Montseny (Figura 5.194), que no presentaba valores tan altos para SP02, reproduce mejor las medidas, aunque la simulación sigue siendo superior. La división de tamaños ha provocado que en CAT025 las fracciones finas [F] y [F_N] se presenten con valores más altos que en las gruesas; por el contrario, esto casi no se llega a apreciar en HU025. En Alcalá de Guadaira (Figura 5.195) el modelo se comporta de forma aceptable, bajando entre julio y septiembre donde las observaciones fueron más bajas, y subiendo en noviembre, donde fueron más altas. En Príncipes (Figura 5.196) y Campus del Carmen (Figura 5.198) existe, sin embargo, una gran sobreestimación en ambas fracciones, mientras que en San Fernando (Figura 5.197) lo que se manifiesta es una leve infravaloración, con observaciones elevadas durante junio y julio que antes, en SP02, sí eran reproducidas por el modelo. Nuevamente, el aumento de resolución y la consiguiente desagregación por el preprocesador de emisiones parece haber desviado el máximo de emisiones con respecto al inventario original del MAGRAMA. Por ejemplo, puede verse cómo en SP02 (Figura 5.20), CHIMERE situó emisiones de hasta 1 Mg celda⁻¹ cerca de Cádiz, mientras que en los dominios HU075 y HU025 esta zona aparece prácticamente sin emisiones. El paso de celdas de 50 km del inventario inicial a las de apenas varios kilómetros de los dominios pequeños ha provocado que el máximo de emisión quede más diluido y disperso, quedando al final la zona de la estación de San Fernando con emisiones excesivamente bajas.

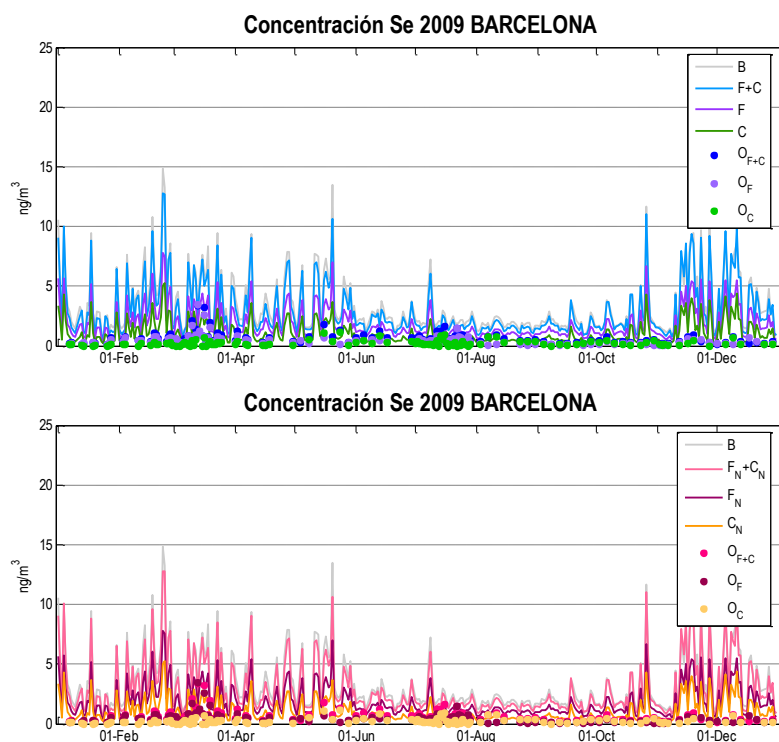


Figura 5.193. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] superior, y [B] vs [F_N+C_N] inferior) y observaciones medidas en Barcelona para Se (2009).

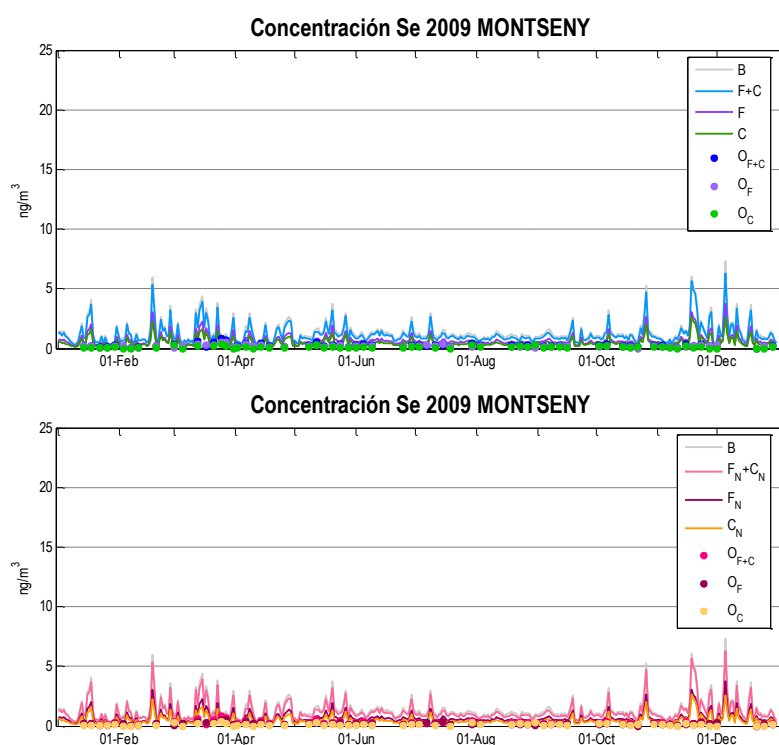


Figura 5.194. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] superior, y [B] vs [F_N+C_N] inferior) y observaciones medidas en Montseny para Se (2009).

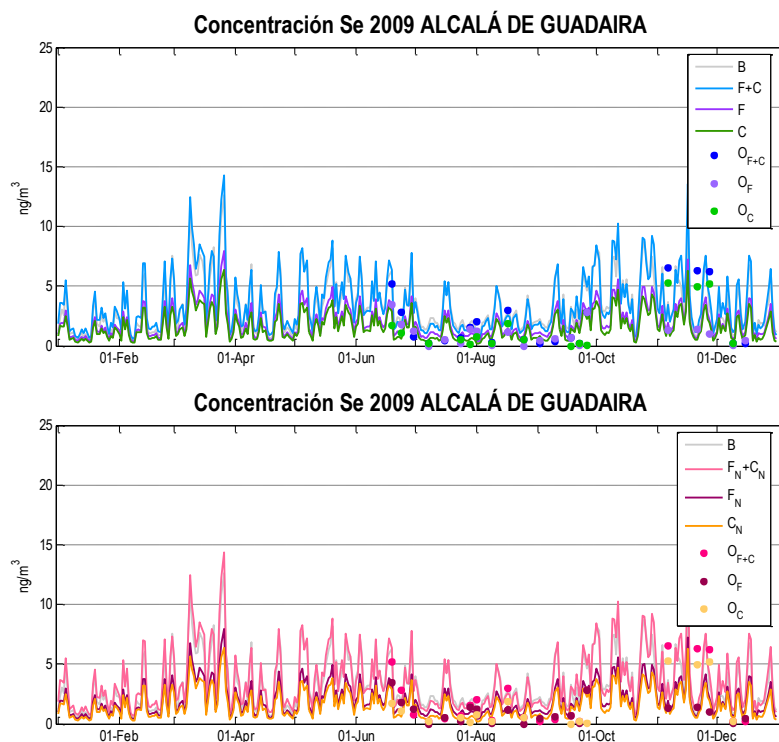


Figura 5.195. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ($[B]$ vs $[F+C]$ sup., y $[B]$ vs $[F_N+C_N]$ inf.) y observaciones medidas en Alcalá de Guadaira para Se (2009).

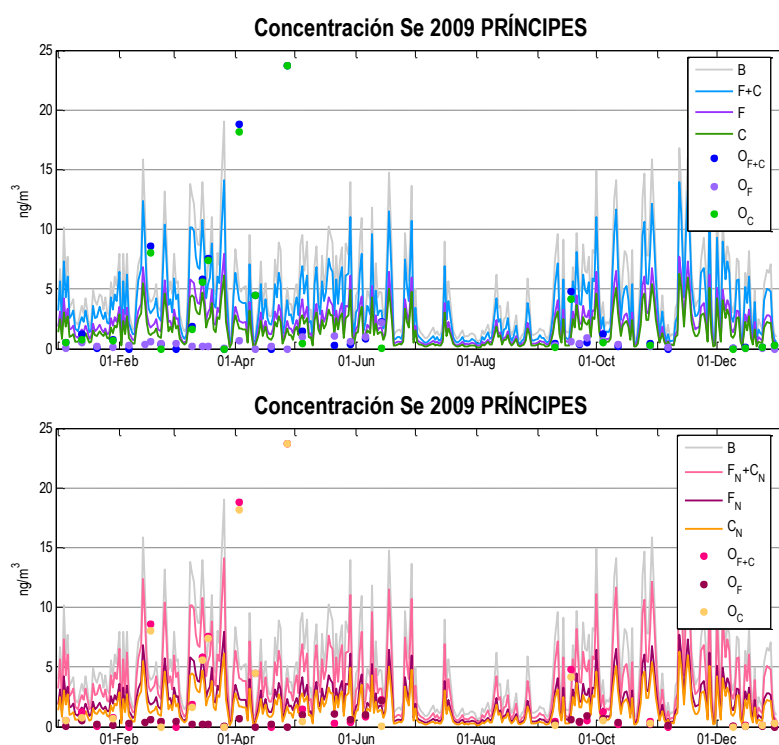


Figura 5.196. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ($[B]$ vs $[F+C]$ superior, y $[B]$ vs $[F_N+C_N]$ inferior) y observaciones medidas en Príncipes para Se (2009).

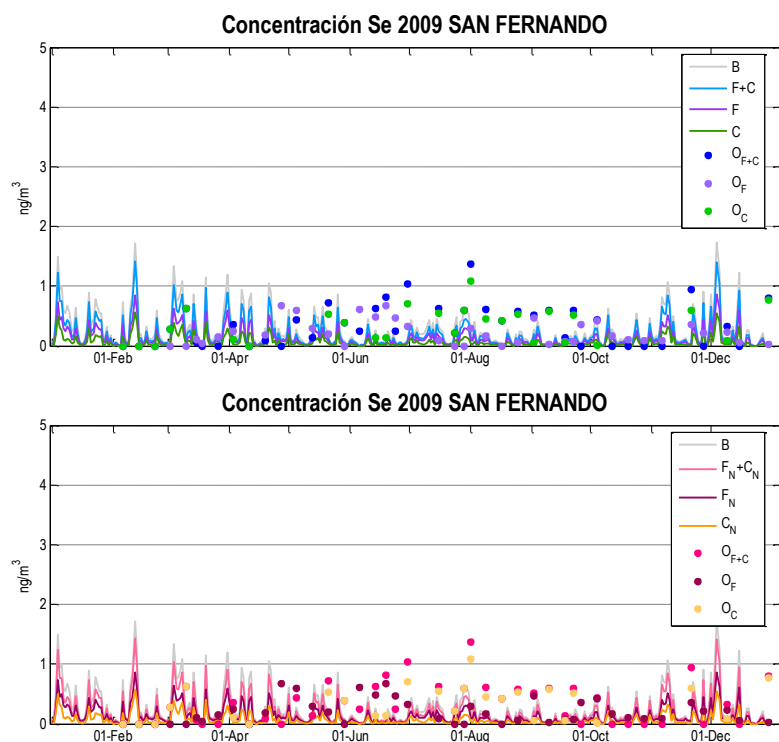


Figura 5.197. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] superior, y [B] vs [F_N+C_N] inf.) y observaciones medidas en San Fernando para Se (2009).

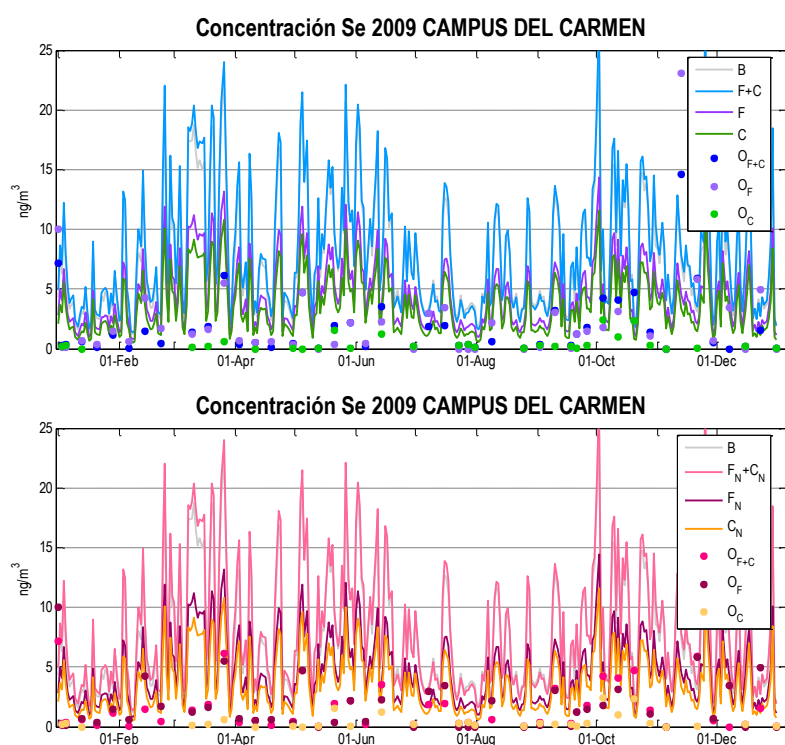


Figura 5.198. Series temporales estimadas por CHIMERE en las simulaciones ejecutadas en HU025 ([B] vs [F+C] sup., [B] vs [F_N+C_N] inf.) y observaciones medidas en Campus del Carmen para Se (2009).

Los estadísticos calculados para el Se muestran una sobreestimación general del modelo, con mejores resultados en las simulaciones de SP02 y HU025 (Tabla 5.23). Para el primer dominio, el MFB es del 40% en la simulación base, mientras que en [F+C] y [F_N+C_N] apenas superan el 30%; esto demuestra que CHIMERE no reproduce especialmente mal el comportamiento de este contaminante en las estaciones de fondo. A pesar de ello, el MFE es más alto de lo que cabría esperar. El dominio andaluz presenta un MFB por debajo del $\pm 60\%$ fijado por Boylan & Russell (2006), aunque no tan bajo como el de SP02. Las diferencias entre la fracción fina y gruesa son notables, pues se aprecia un mejor comportamiento para la gruesa. La Tabla 5.24 muestra un desglose por estaciones de los distintos estadísticos, definidos en la Tabla 5.6. Como se puede ver, ningún valor de MFB y MFE se encuentra dentro del rango de bondad, a excepción de la fracción gruesa de ambas simulaciones en las estaciones de Príncipes y Alcalá de Guadaira.

Tabla 5.23. Valores estadísticos medios de Se para cada simulación calculados con los distintos conjuntos de estaciones de medida de calidad del aire.

SIMULACIÓN	BIAS (ng·m ⁻³)	MFB (%)	MFE (%)	RMSE (ng·m ⁻³)
FONDO SP02 [B]	-0.028	40	121	5.7
FONDO SP02 [F+C]	-0.300	24	125	5.5
FONDO SP02 [F _N +C _N]	-0.291	27	123	5.5
CAT025 [B]	2.290	131	132	3.0
CAT025 [F+C]	1.961	122	124	2.6
CAT025 [F]	1.195	120	122	1.6
CAT025 [C]	0.680	117	121	1.0
CAT025 [F _N +C _N]	1.969	123	124	2.7
CAT025 [F _N]	1.202	120	122	1.6
CAT025 [C _N]	0.681	167	121	1.0
HU025 [B]	1.741	59	128	7.5
HU025 [F+C]	1.513	51	130	7.7
HU025 [F]	1.164	45	110	2.5
HU025 [C]	-0.891	18	141	7.4
HU025 [F _N +C _N]	1.523	53	129	7.7
HU025 [F _N]	1.172	48	108	2.5
HU025 [C _N]	-0.889	19	140	7.4

Tabla 5.24. Valores estadísticos de Se para cada simulación calculados en las distintas estaciones de medida de calidad del aire (en ng m⁻³)

SIMUL.	ESTACIÓN	MOD.	OBS.	σ_M	σ_O	BIAS	MFB	MFE	RMSE
[B]	Barcelona	3.49	0.62	2.43	0.50	2.868	132%	132%	3.8
	Montseny	1.36	0.25	0.89	0.15	1.116	131%	131%	1.4
	Alcalá de G.	2.70	1.95	1.58	2.19	0.747	66%	105%	2.6
	Príncipes	6.02	6.70	3.67	19.73	-0.683	94%	139%	19.1
	San Fernando	0.17	0.51	0.13	0.30	-0.340	-91%	112%	0.5
	Campus del C.	6.91	1.81	4.90	2.63	5.107	132%	140%	7.0
[F+C]	Barcelona	3.08	0.62	2.25	0.50	2.464	123%	124%	3.3
	Montseny	1.19	0.25	0.81	0.15	0.938	123%	123%	1.3
	Alcalá de G.	2.69	1.95	1.63	2.19	0.740	64%	104%	2.5
	Príncipes	4.53	6.70	2.90	19.73	-2.174	78%	134%	19.2
	San Fernando	0.12	0.51	0.10	0.30	-0.386	-110%	125%	0.5
	Campus del C.	7.28	1.81	5.34	2.63	5.473	133%	140%	7.5
[F]	Barcelona	1.96	0.44	1.35	0.44	1.524	124%	126%	2.0
	Montseny	0.69	0.17	0.45	0.09	0.517	112%	112%	0.7
	Alcalá de G.	1.57	1.03	0.87	0.89	0.542	59%	87%	1.1
	Príncipes	2.75	0.45	1.80	0.43	2.298	135%	136%	3.0
	San Fernando	0.11	0.25	0.13	0.20	-0.143	-75%	103%	0.3
	Campus del C.	4.33	2.64	2.98	3.93	1.684	72%	101%	4.9
[C]	Barcelona	1.06	0.24	0.90	0.23	0.823	115%	119%	1.2
	Montseny	0.49	0.11	0.37	0.08	0.384	121%	121%	0.5
	Alcalá de G.	1.03	1.51	0.75	1.88	-0.481	16%	92%	1.9
	Príncipes	2.00	9.17	1.31	23.22	-7.171	16%	125%	23.9
	San Fernando	0.04	0.41	0.04	0.27	-0.370	-138%	155%	0.5
	Campus del C.	3.63	0.39	2.41	0.55	3.241	163%	163%	4.0
[F _N +C _N]	Barcelona	3.09	0.62	2.25	0.50	2.473	123%	124%	3.3
	Montseny	1.19	0.25	0.81	0.15	0.946	123%	123%	1.3
	Alcalá de G.	2.70	1.95	1.63	2.19	0.753	65%	104%	2.5
	Príncipes	4.54	6.70	2.89	19.73	-2.163	79%	134%	19.2
	San Fernando	0.13	0.51	0.10	0.30	-0.376	-104%	121%	0.5
	Campus del C.	7.29	1.81	5.34	2.63	5.482	133%	140%	7.5
[F _N]	Barcelona	1.97	0.44	1.35	0.44	1.531	124%	126%	2.0
	Montseny	0.70	0.17	0.45	0.09	0.523	113%	113%	0.7
	Alcalá de G.	1.58	1.03	0.87	0.89	0.552	60%	87%	1.1
	Príncipes	2.76	0.45	1.79	0.43	2.307	135%	137%	3.0
	San Fernando	0.12	0.25	0.13	0.20	-0.135	-65%	97%	0.3
	Campus del C.	4.33	2.64	2.98	3.93	1.692	73%	101%	4.9
[C _N]	Barcelona	1.06	0.24	0.90	0.23	0.824	115%	119%	1.2
	Montseny	0.49	0.11	0.37	0.08	0.386	122%	122%	0.6
	Alcalá de G.	1.03	1.51	0.75	1.88	-0.478	16%	92%	1.9
	Príncipes	2.00	9.17	1.31	23.22	-7.169	16%	125%	23.9
	San Fernando	0.04	0.41	0.04	0.27	-0.368	-136%	153%	0.5
	Campus del C.	3.64	0.39	2.41	0.55	3.243	163%	163%	4.0

5.6 Resumen

En este capítulo se han expuesto las aplicaciones realizadas tras incluir los nuevos desarrollos en el modelo CHIMERE. Para evaluar dichos desarrollos, se ejecutaron tres simulaciones en varios dominios españoles: una configuración base [B], tratando a los metales (Pb, Cd, As, Ni, Cu, Cr, Zn y Se) como partículas de tamaño fino, una configuración [F+C],

diferenciando una fracción fina y otra gruesa, y una última configuración, $[F_N+C_N]$, igual a la anterior pero incluyendo la resuspensión de polvo como fuente de emisión natural.

La evaluación se realizó de forma gráfica y estadística, primeramente con respecto a la concentración en aire en PM10 para el dominio SP02, comparando las series temporales simuladas con observaciones registradas en estaciones de medida de la calidad del aire de fondo: Niembro, Campisábalos, San Pablo de los Montes, Víznar, Els Torms, Mahón, Montseny, Alcalá de Guadaira, Carranque, Lepanto, Príncipes, Ronda del Valle y San Fernando. Por otro lado, se realizó una segunda evaluación en dos zonas con altos niveles de concentración de metales, Huelva y Barcelona, a mayor resolución. En este caso se utilizaron tanto estaciones de fondo como industriales (Barcelona, Montseny, Alcalá de Guadaira, Príncipes, San Fernando y Campus del Carmen), y se tuvo en cuenta la concentración de metales en PM10 y PM2.5.

Los resultados muestran un comportamiento aceptable del modelo para las simulaciones en SP02 de Pb, Cd, As y Ni, en especial para la configuración $[F_N+C_N]$ y para las estaciones de fondo rural; las estadísticas revelan que tanto MFB como MFE se encuentran dentro de los límites aceptables ($\pm 60\%$ y 75% , respectivamente), definidos por Boylan & Russell (2006). El resto de contaminantes (Cr, Cu, Zn y Se) presentaron peores métricas, especialmente los dos primeros, que registran una importante infraestimación. Las simulaciones realizadas en los dominios a alta resolución (CAT025 y HU025) mejoraron los resultados en algunos casos, como en Pb, Cd, As o Ni, tanto en la fracción fina como en la gruesa. Pb obtiene las mejores métricas en CAT025, sobre todo para la simulación con emisiones naturales, y más especialmente para la fracción gruesa, con un Bias de tan solo -0.77, un MFB de -16% y un MFE de 69%. En el caso del Cd, ocurre lo contrario, pues las mejores estadísticas se obtienen para el dominio andaluz. La modelización del As ha mejorado considerablemente y de forma más notoria que en el resto de metales en la simulación $[F_N+C_N]$, sobre todo para la fracción fina, con un MFB en HU025 de apenas un 1%. Para el Ni, la fracción gruesa ha obtenido las mejores métricas, tanto en CAT025 como en HU025. El MFB de Cu y Se también presenta valores más bajos cuando se considera aisladamente la simulación del dominio andaluz, aunque sólo en el caso del Se aparecen por debajo del 60% citado. Algunas de las infraestimaciones por parte del modelo parecen responder a una subestimación del inventario de emisiones, según indicaría el estudio realizado por Chen et al. (2013) para el Cr. En dicho trabajo, se mostraron emisiones de este metal muy superiores a las incluidas en el inventario del MAGRAMA. Algo similar podría ocurrir con el resto de metales, por lo que sería importante una revisión de las emisiones de los mismos.

Conclusiones

En el marco de esta tesis, se ha buscado una mejora de la modelización de la concentración en aire de Pb, Cd, As, Ni, Cu, Cr, Zn y Se con el modelo CHIMERE, incorporando nuevos desarrollos, como la diferenciación de las fracciones fina y gruesa, y la consideración de emisiones naturales producidas por resuspensión de polvo.

La contaminación por metales pesados resulta de gran peligrosidad para el medio ambiente y la salud humana, pues todos ellos resultan sumamente tóxicos para los organismos vivos cuando se presentan en elevadas concentraciones. Son emitidos a la atmósfera en forma de partículas, tanto por fuentes antropogénicas (tráfico, determinados procesos industriales), como por fuentes naturales (resuspensión de polvo, aerosoles marinos o erupciones volcánicas, entre otros). Estas partículas son fácilmente incorporadas a los organismos, sobre todo las más pequeñas, pudiendo provocar graves problemas de salud. La normativa de la Unión Europea establece un valor límite de 500 ng m^{-3} de concentración media anual de Pb en aire (Directiva 1999/30/CE, actualizada en 2008/50/CE), y unos valores objetivo de 5 ng m^{-3} de concentración media anual para el Cd, 6 ng m^{-3} de concentración media anual para el As y 20 ng m^{-3} de concentración media anual para el Ni (Directiva 2004/107/CE). Los modelos eulerianos son básicos para el estudio de la calidad del aire, siendo utilizados en la simulación de contaminantes con fines en investigación y como herramienta de apoyo en distintas actividades relacionadas con la gestión medioambiental. CHIMERE es un modelo de tipo euleriano fotoquímico (Menut et al., 2000a,b, 2005b, 2013; Honoré & Vautard, 2000; Vautard et al., 2000, 2001, 2005; Bessagnet et al., 2004, 2008; Hodzic et al., 2005, 2006b; <http://www.lmd.polytechnique.fr/chimere/>), ampliamente utilizado por numerosos grupos y centros de investigación, principalmente en Europa. En concreto en España, este modelo es utilizado en el grupo de modelización atmosférica de CIEMAT, en la Universidad de Santiago de Compostela (Souto et al., 2013) o en la Universidad de Murcia (Jiménez-Guerrero et al., 2011).

Aunque la versión estándar del modelo no incluye metales, algunos de ellos, como Pb, Cd, As, Ni, Cu, Cr, Zn y Se, fueron incluidos en el código de CHIMERE como partículas finas inertes

(Vivanco *et al.*, 2010. Informe para MMA, ref. 21/2010); dicha versión fue evaluada en España (Vivanco *et al.* 2011), y en la mayor parte de Europa (González *et al.* 2012).

Diversas publicaciones, así como medidas en estaciones, indican que los metales también se encuentran presentes en la fracción gruesa de las partículas (Allen *et al.*, 2001; Kuloglu & Tuncel, 2005; Witt *et al.*, 2010). Dada la importancia que tiene el tamaño de las partículas en los procesos químicos y físicos que afectan a su concentración en la atmósfera, así como la mayor peligrosidad que supone la fracción fina de las partículas, se ha trabajado en el marco de esta tesis en el desarrollo de una nueva versión del modelo CHIMERE que permita la modelización de la fracción fina y gruesa. La fracción fina engloba los metales asociados a partículas de diámetro inferior a 2.5 μm , mientras que la gruesa incluye los metales asociados a partículas de diámetro comprendido entre 2.5 y 10 μm . Esta nueva versión se realizó considerando dos nuevas especies, fina y gruesa, asignando a cada una de ellas una distribución de tamaños basada en medidas de concentración en aire de metal en PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ en la estación de Barcelona. En la versión inicial de metales del modelo CHIMERE, la distribución de tamaños de Pb, Cd, As, Ni, Cu, Cr, Zn y Se, una vez sectorizada, asignaba peso a 2 intervalos (considerando un total de 6), centrados entre $3.9 \cdot 10^{-2}$ y $6.3 \cdot 10^{-1}$ μm , ambos menores de 2.5 μm . En la nueva versión, para las partículas gruesas se asumió que todas tenían un diámetro comprendido entre 2.5 y 10 μm (quedando incluidas en el intervalo 5), de forma idéntica para todos los metales. Para las partículas finas, a diferencia de las gruesas y de la versión anterior, se consideraron diferencias entre los metales, basadas en los estudios de Allen *et al.* (2001), Kuloglu & Tuncel (2005) y Witt *et al.* (2010). Para Pb, Cd y As, que presentan un mayor porcentaje de partículas con diámetros más pequeños según los citados estudios, se estableció una distribución de tamaños centrada principalmente entre $3.9 \cdot 10^{-2}$ y $6.3 \cdot 10^{-1}$ μm , lo que afecta a los intervalos 2 y 3. Para Ni, Cr, Zn y Se, la distribución de tamaños fue definida entre $3.9 \cdot 10^{-2}$ y 2.5 μm , recayendo el peso en los intervalos 2, 3 y 4, aunque mayoritariamente en el 3 ($1.6 \cdot 10^{-1}$ - $6.3 \cdot 10^{-1}$ μm). Por último, y como el diámetro de las partículas de Cu es el mayor, se estableció para este metal una distribución centrada en los intervalos 3 y 4, con mayor peso en este último ($6.3 \cdot 10^{-1}$ - 2.5 μm).

Con objeto de llevar a cabo aplicaciones de esta versión del modelo, fue necesario realizar un tratamiento previo a las emisiones antropogénicas, ya que los inventarios sólo contemplan el total de metal emitido, sin hacer distinción en los porcentajes emitidos según el tamaño. Para ello, se consideró la aproximación de que las fracciones fina y gruesa de metales presentan las mismas proporciones en las emisiones y en las medidas de concentración en aire

(cuando la contribución antropogénica era mayoritaria). De este modo, se tomaron medidas de concentración de metales en PM₁₀ y PM_{2.5} en algunas estaciones españolas desde el año 2001 hasta el 2011, considerando sólo los días de escasa contribución natural. Para ello, se descartaron los días en que la contribución de Al₂O₃ (compuesto de origen natural) en la fracción gruesa era superior al 60%. Por último, y puesto que el preprocesador de CHIMERE trabaja con emisiones divididas por actividad SNAP, estos porcentajes fueron redistribuidos según estas actividades, considerando las características de las emisiones de cada sector (por ejemplo, los procesos de combustión producen mayoritariamente partículas finas).

La inicial versión de metales del modelo CHIMERE carecía de emisiones de metales naturales; ya en Vivanco et al. (2011) y González et al. (2012) se recogía esta limitación del modelo. Sin embargo, algunos estudios (Nriagu, 1989; Richardson et al., 2001; Pacyna & Pacyna, 2001) demuestran que las fuentes naturales también constituyen un aporte importante al total de las emisiones. Por ejemplo, las emisiones antropogénicas de Pb alcanzan un valor de $119.3 \cdot 10^6 \text{ kg año}^{-1}$ (Pacyna & Pacyna, 2001), mientras que las naturales son del orden de $1800 \cdot 10^6 \text{ kg año}^{-1}$ (Richardson et al., 2001), o las de Zn, con una cantidad total de emisiones antropogénicas de $57 \cdot 10^6 \text{ kg año}^{-1}$ y $5900 \cdot 10^6 \text{ kg año}^{-1}$ de emisiones naturales. Algunos modelos (MSCE-HM o FARM) ya incluyen en sus desarrollos las emisiones naturales como fuente de emisión de algunos metales. En el marco de esta tesis, y como otra línea adicional de trabajo, se ha incorporado al modelo la capacidad de estimar emisiones de tipo natural, en concreto emisiones producidas por resuspensión de polvo; éstas no son las únicas que existen en la atmósfera, pero sí son de las más importantes, sobre todo en zonas con terrenos áridos o suelos erosionables. Estas emisiones fueron incluidas modificando el módulo de resuspensión de polvo que incluye CHIMERE. Los metales pesados, al encontrarse unidos a las partículas de polvo depositadas en el suelo, serán levantados por el viento quedando suspendidos en la atmósfera. La cantidad de metal resuspendido dependerá de la concentración de cada metal en el material terrestre. Diversas publicaciones, como Rauch & Pacyna (2009), Callender (2005), Richardson et al. (2001), Navas & Machín (2002), Roca-Pérez et al. (2010), o la base de datos de FOREGS (Forum of European Geological Surveys, cortesía de la Asociación de Institutos Geológicos de la Unión Europea) contienen información sobre valores de concentración de metal en suelo. Para este trabajo, se seleccionaron los valores medios para Europa publicados en Richardson et al. (2001), concretamente 38.0 mg kg^{-1} para el Pb, 0.75 mg kg^{-1} para el Cd, 29.0 mg kg^{-1} para el Ni, 24.7 mg kg^{-1} para el Cu y 65.0 mg kg^{-1} para el Zn; para el resto de metales (que no figuraban en el trabajo de Richardson et al., 2001), se seleccionaron los valores presentados en el estudio para suelos españoles de Navas &

Machín (2002), esto es, 11.8 mg kg^{-1} para As y 21.0 mg kg^{-1} para Cr, y el del estudio realizado para suelos mediterráneos de Roca-Pérez et al. (2010) para Se, con un valor de 0.48 mg kg^{-1} .

Con objeto de evaluar esta nueva versión del modelo CHIMERE, se realizaron tres simulaciones para el año 2009: una configuración base [B], con los metales como partículas finas y considerando sólo emisiones antropogénicas, una configuración [F+C] con los metales pesados como especies fina y gruesa, y también considerando únicamente emisiones antropogénicas, y una última configuración [F_N+C_N], igual a la anterior, donde además de considerar las especies fina y gruesa, se incluyó la resuspensión de polvo como fuente de emisión natural. Las simulaciones se realizaron para diferentes dominios en el territorio español (SP02), centrandó especialmente el interés en dos zonas de altos niveles de concentración de metal, Barcelona (CAT025) y Huelva (HU025). Para realizar la evaluación de las mismas, se compararon los resultados con observaciones registradas en distintas estaciones de medida de calidad del aire, tanto gráficamente, mediante series temporales, como estadísticamente, calculando métricas como, entre otras, el MFB o el MFE.

CHIMERE, en su nueva versión, presentó resultados aceptables para Pb, Cd, As y Ni, los cuatro metales regulados en la legislación europea, en especial para estaciones de fondo rural. En el caso del Pb, las series temporales obtenidas en el dominio SP02 se correspondían en gran medida con las observaciones, sobre todo en el conjunto de estaciones EMEP (Niembro, Campisábalos, San Pablo de los Montes, Víznar, Els Torms y Mahón), y en San Fernando. Las simulaciones realizadas para los dominios a alta resolución mejoraron los resultados en Montseny, donde se corrige la sobreestimación encontrada en el dominio SP02. En la mayoría de los casos, la fracción gruesa de Pb quedó mejor reproducida que la fina, levemente infraestimada en las estaciones de Barcelona, Alcalá de Guadaira y Príncipes, y sobreestimada de forma importante en Campus del Carmen. La introducción de las emisiones naturales aumentó ligeramente la concentración simulada, aunque esto sólo se aprecia en las estaciones donde las series temporales del modelo no eran excesivamente altas. Pb obtiene las mejores métricas en CAT025, sobre todo para la simulación con emisiones naturales, y más especialmente para la fracción gruesa, con un Bias de tan solo -0.77, un MFB de -16% y un MFE de 69%. El trabajo de Ilyin et al. (2011) permitió además comparar los resultados de CHIMERE con los del modelo MSCE-HM para este metal en 2009. La configuración [F_N+C_N] presentó unos valores similares a los obtenidos por el grupo EMEP, y más acordes con las observaciones. [F+C] y [B] arrojaron concentraciones demasiado bajas. En cuanto al depósito acumulado, los valores obtenidos con las simulaciones de CHIMERE fueron considerablemente más bajos que

los de MSCE-HM, aunque en este caso no se pudo realizar una evaluación correcta debido a la escasez de observaciones. Para el Cd en SP02, los mejores resultados se obtuvieron en las estaciones de Campisábalos, San Pablo de los Montes, Víznar, Els Torms, Mahón, Ronda del Valle y San Fernando. Niembro y Montseny presentaron una leve sobreestimación, y el resto de estaciones andaluzas, una infraestimación, mucho más pronunciada en Lepanto. Las simulaciones realizadas en CAT025 y HU025 arrojaron buenos resultados, a excepción de la estación de Campus del Carmen, donde el modelo sobreestima las observaciones considerablemente. De hecho, esta estación es la que peores estadísticos presenta, con MFB y MFE superiores a 100% en todas las simulaciones. Los resultados obtenidos para Cd con el modelo CHIMERE se compararon con los presentados en la publicación de Ilyin et al. (2011) con el modelo MSCE-HM. La simulación $[F_N+C_N]$ se asemeja mucho más que [B] y [F+C] a la obtenida por estos autores, lo cual es razonable ya que el modelo MSCE-HM incluye la resuspensión del polvo como fuente de emisión natural. En el caso del As, las simulaciones en todos los dominios mejoraron considerablemente tras introducir estas emisiones de origen natural. Las series temporales [B] y [F+C] presentaban unos valores demasiado bajos en comparación con las observaciones, y esta infraestimación se solventó con la simulación $[F_N+C_N]$. No obstante, en algunas estaciones como Alcalá de Guadaira, Carranque, Lepanto, Príncipes o Ronda del Valle, todas ellas estaciones de fondo urbano, sigue apreciándose una subestimación del modelo. En las estaciones industriales evaluadas en los dominios a alta resolución (Barcelona y Campus del Carmen), los resultados no son especialmente buenos, pues en la primera se observó una gran infraestimación del modelo, y en la segunda una sobreestimación. En las estadísticas se puede apreciar, además, que en esta estación de Campus del Carmen se registró una concentración media anual de partículas finas de As de 7.21 ng m^{-3} , valor superior al objetivo fijado en la legislación europea (6 ng m^{-3} de concentración media anual). Las métricas también muestran que en las simulaciones [B] y [F+C] todas las estaciones presentan valores de MFB y MFE por encima de los objetivos fijados por Boylan & Russell ($\pm 60\%$ para el primero, y 75% para el segundo). Montseny, en la simulación con emisiones naturales, es la que presenta mejores resultados, con valores estadísticos aceptables tanto para la fracción fina, la fracción gruesa, y la suma de ambas. Las series temporales de Ni en las estaciones de fondo de SP02 se correspondían de forma aceptable con las observaciones, a excepción de Carranque, Lepanto, Príncipes y San Fernando, en las que el modelo subestimó las medidas registradas. Las simulaciones a alta resolución no solucionaron este problema, aunque cabe recordar que el aumento de resolución de trabajo no fue acompañado por un aumento en la resolución de las emisiones, si no con un redimensionamiento de las mismas. Para este metal, la consideración de la

resuspensión de polvo como fuente de emisión natural apenas aumentó los valores de $[F_N+C_N]$ respecto a $[F+C]$, aunque sí dio lugar a una leve subida apreciable cuando la serie temporal no tomaba valores excesivamente altos. Las estadísticas mostraron que la fracción gruesa de Ni ha sido mejor reproducida que la fina, tanto en CAT025 como en HU025. Destacan las métricas de la estación de Campus del Carmen, con valores de MFB y MFE cercanos al 150%; esta grave sobreestimación del modelo ya se observó en la serie temporal, donde tanto la fracción fina observada, como la gruesa, quedaron muy por debajo de las simuladas por CHIMERE.

Respecto a Cu, Cr, Zn y Se, los resultados del modelo no se asemejan demasiado a los datos observados. El Zn presenta algunas estaciones con simulaciones aceptables, como es el caso de Niembro, Campisábalos y Montseny para el Zn. Sin embargo, los resultados de CHIMERE quedan por debajo de las observaciones en la mayoría de las estaciones andaluzas. La causa de esta subestimación puede estar relacionada con una infraestimación de las emisiones de este metal. Para el Se, las estaciones de Alcalá de Guadaira, Lepanto, Ronda del Valle y San Fernando presentaron resultados aceptables; en esta ocasión, lo que se produjo fue una importante sobreestimación en Cataluña, pues tanto Montseny como Barcelona presentaron series temporales con valores simulados excesivamente altos. Para Cu y Cr se encontraron los peores resultados. Sólo en algunas estaciones de fondo rural (Montseny y Campisábalos), las observaciones fueron reproducidas por las simulaciones; el resto de estaciones registró medidas muy elevadas. El hecho de que el modelo no haya simulado bien estas observaciones se puede entender considerando el estudio de Chen et al., (2013). En dicho estudio se incluyen medidas de emisiones en distintas chimeneas del complejo industrial de San Roque. Comparando el flujo de emisión del Cr que obtuvieron los autores con las fuentes del inventario del MAGRAMA considerado en este trabajo, se observan grandes diferencias entre ambos. Mientras que la suma de los flujos de las fuentes puntuales más cercanas a San Roque (según el inventario del MAGRAMA) arrojaba un valor de 0.71 Mg año^{-1} , Chen et al. (2013) estimaron un flujo de hasta cuatro veces superior (2.94 Mg año^{-1}). Las simulaciones realizadas en el trabajo de estos autores con el modelo HYSPLIT presentan también una infraestimación de las observaciones, aunque no tan acusadas como las de esta tesis. A la vista del estudio de Chen et al. (2013), parece necesaria una revisión de las emisiones del inventario del MAGRAMA. Algo similar podría estar ocurriendo para el Cu, aunque este contaminante no se encuentra incluido en el trabajo de estos autores.

La consideración de la resuspensión de polvo como fuente de emisión natural mejoró significativamente la modelización de As y Ni (sobre todo en el primero), pues CHIMERE revela

una mayor concentración tras haber incorporado estas emisiones que corrige la subestimación. Por otra parte, el modelo parece reproducir el comportamiento de las dos especies nuevas de cada metal, en especial la fracción gruesa en casos como el del Pb o el Ni.

Son numerosas las incertidumbres y aproximaciones involucradas en el proceso de simulación. Entre estas limitaciones, cabe citar el propio inventario de emisiones de partida, como ya se ha señalado anteriormente, y que muestra grandes diferencias con estudios recientes como el de Chen et al. (2013). Además, este inventario original es posteriormente transferido al mallado EMEP, esto es, a celdas de 50 km x 50 km, que a continuación es redimensionado espacialmente al mallado de los dominios considerados de acuerdo a los usos de suelo. Todo ello provoca la pérdida de información de la posición de las fuentes, incluida en el inventario original del MAGRAMA. Del mismo modo, fue necesario desagregar temporalmente las emisiones, para lo que se utilizaron distintos perfiles temporales, proceso que a su vez puede encerrar desviaciones con respecto a las emisiones reales. En definitiva, la falta de inventarios de emisiones detallados dificulta en gran medida la modelización: se parte de valores anuales en celdas demasiado grandes, lo cual no permite identificar máximos puntuales. Por otro lado, y puesto que el inventario de emisiones utilizado no contenía información sobre los tamaños de los metales, hubo que realizar una estimación de las mismas a partir de las medidas de concentración de metales en PM₁₀ y PM_{2.5} en algunas estaciones españolas. Como ya se ha indicado, se utilizaron sólo los días con una importante contribución antropogénica con ayuda del indicador Al₂O₃. Este procedimiento pudo ser también una fuente de errores, pues aunque los días seleccionados contenían en su mayor parte emisiones antropogénicas, sigue existiendo una parte de origen natural, lo que pudo alterar la proporción gruesa/fina, sobreestimando la fracción gruesa. Además, la velocidad de depósito mayor de las partículas gruesas pudo afectar también a dicha proporción. La necesidad de aplicar esta división entre tamaños por actividad SNAP implicó una aproximación adicional, asignando una mayor presencia de la fracción fina en los sectores de procesos de combustión. El trabajo de Chen et al. (2013) mostró que, efectivamente, la modelización se optimizaba cuando las emisiones eran más precisas; en dicho estudio las emisiones fueron consideradas teniendo en cuenta los tamaños de las partículas metálicas, extraídos de medidas en chimeneas. Con estas emisiones, los autores consiguieron mejores resultados para el Cr en PM₁₀ y PM_{2.5} que los obtenidos en esta tesis.

Por otra parte, la nueva distribución de tamaños introducida en el código del modelo fue calculada a partir de las medidas de concentración en la estación de Barcelona. Sería necesario

un estudio más extenso sobre otras zonas de España, ya que la contribución de metal en las fracciones fina y gruesa puede variar significativamente entre unas regiones y otras. Además, y para el cálculo de las emisiones naturales debidas a la resuspensión de polvo, se introdujo en CHIMERE un valor fijo de concentración de cada metal en el suelo. La suposición de este valor como constante en todo el territorio supone otra limitación importante, que se prevé superar incorporando el contenido metálico en el suelo como un valor variable espacialmente, como el que recoge la base de datos de FOREGS. Además, y puesto que la resuspensión de los metales depende de la parametrización del polvo que incluye el modelo, habría que considerar mejoras en este módulo, ya que las series temporales de polvo evaluadas no mostraron un buen comportamiento.

Otra limitación en esta simulación, y en general, a la hora de modelizar metales en la atmósfera, es la carencia de información procedente de modelos globales, de modo que las salidas de dichos modelos no pueden aplicarse como valores de contorno (motivo por el cual fueron considerados nulos en esta tesis). Esto elimina de la modelización el posible transporte de partículas (finas, sobre todo) a gran escala, lo que podría originar una infraestimación de la concentración.

Por último, señalar que también la escasa base de datos de concentración de metales en aire limitó la evaluación de los desarrollos introducidos en CHIMERE. Apenas una veintena de estaciones de medida de calidad del aire presentaban datos de metales en PM₁₀ y PM_{2.5}, y en muchas de ellas la cobertura temporal era muy pobre. Además, algunas de las estaciones utilizadas para la evaluación del modelo recogían medidas excesivamente altas, tal y como se vio en los casos de Lepanto o Carranque. Si las estaciones responden a efectos muy locales, el aumento de la resolución de trabajo en el modelo debiera ir acompañado de un aumento en la resolución del inventario de emisiones (no de un redimensionado, que introduce desviaciones con respecto a la realidad). De hecho, estudios como el de Vivanco et al. (2008) o Cuvelier et al. (2013) mostraban que no siempre existía una mejora de la modelización con el aumento de la resolución de trabajo utilizando únicamente un redimensionado de los inventarios de emisión. Por otra parte, el depósito simulado por CHIMERE ha resultado bajo respecto a las observaciones, aunque la red EMEP sólo disponía de esta información para las estaciones de Niembro y Campisábalos, y además éstas presentaban una baja cobertura temporal. Medidas de depósito en otras estaciones de la red EMEP, así como una cobertura temporal más amplia, ayudaría a una mejor evaluación del modelo, y consecuentemente facilitaría la labor de desarrollo del propio modelo.

Las posibles líneas futuras de investigación dentro del marco de esta tesis pasan por resolver y minimizar todos los inconvenientes ya señalados, como la variabilidad de la concentración de cada metal en el suelo o la posibilidad de utilizar otras distribuciones de tamaño para cada metal. Sería necesario también revisar los inventarios de emisiones, así como disponer de una mayor resolución de los mismos, tanto espacial como temporal; la consideración de fuentes puntuales mejoraría en gran medida los resultados de CHIMERE. Además, sería interesante incluir en la modelización no sólo el polvo en resuspensión como fuente de emisión natural de metales, sino también el producido por el transporte de polvo sahariano (en esta tesis, la parametrización se aplicó únicamente a la erosión y resuspensión del suelo en el interior del dominio, y no al polvo procedente del exterior). Las intrusiones de polvo sahariano pueden afectar a los niveles de partículas en la superficie, lo que alteraría también la concentración de los metales. Del mismo modo, habría que tener en cuenta los aerosoles marinos (esenciales en el caso del Zn), los volcanes, o los fuegos, pues también son fuentes naturales significativas. El papel que podrían jugar las reacciones químicas que sufren algunos metales en la atmósfera, como Cr, As o Se, debiera ser analizado, además del interés que tendría una diferenciación de las especies químicas de cada elemento según su estado de oxidación. Por ejemplo, en el caso del Cr, el Cr(VI) resulta tóxico para los seres vivos, mientras que el Cr(III) es un nutriente esencial. En la medida en que avance el conocimiento científico sobre esta temática, se podrán incluir nuevos desarrollos en la modelización de estos metales.

Este trabajo ha permitido la modelización de metales pesados en dos fracciones, fina y gruesa. Además, se ha incluido por primera vez en CHIMERE la resuspensión de polvo como fuente de emisión natural de estos metales. La incorporación de los metales pesados en la modelización es considerablemente reciente, incluso algunos metales, como Cu y Se, no aparecen en los estudios encontrados sobre modelización, de modo que los resultados de esta tesis permiten continuar avanzando en el complejo mundo de la modelización de la contaminación atmosférica, en aras de la prevención de riesgos para la salud humana y los ecosistemas.

Referencias

- 1999/30/CE, Directiva del Consejo Europeo relativa a los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente. 22 abril 1999. L 163, p. 41-60.
- 2004/107/CE, Directiva del Parlamento Europeo y del Consejo relativa al arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente. 15 diciembre 2004. L 23, p. 3-16.
- 2008/50/CE, Directiva del Parlamento Europeo y del Consejo relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa. 21 mayo 2008. L 152, p. 1-44.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry - ATSDR (2005). Toxicological profile for lead. *US Department of Health and Human Services, Public Health Service.*
- Aitchison, J. and JAC. Brown (1957). The Log-normal Distribution. Cambridge (UK). Cambridge University Press.
- Allen, A.G., E. Nemitz, J.P. Shi, R.M. Harrison and J.C. Greenwood (2001). Size distribution of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom. *Atmos. Environ.*, 35, 4581-4591.
- Bartnicki, J. and K. Olendrzynski (1996). Modeling Atmospheric Transport of Heavy Metals Over Europe in the 50 km Grid System (IIASA Working Paper WP-96-141).
- Bessagnet, B., A. Hodzic, R. Vautard, M. Beekmann, L. Rouil, R. Rosset (2004): Aerosol modelling with CHIMERE – preliminary evaluation at the continental scale. *Atmos. Environ.*, 38, 2803-2817.
- Bessagnet B., A. Hodzic, O. Blanchard, M. Lattuati, O. Le Bihan, H. Marfaing and L. Rouil (2005). Origin of particulate matter pollution episodes in wintertime over the Paris Basin. *Atmos. Environ.*, 39, 6159-6174.
- Bessagnet, B., L. Menut, G. Aymoz, H. Chepfer and R. Vautard (2008). Modelling dust emissions and transport within Europe: the Ukraine March 2007 event. *J. Geophys. Res.*, 113.
- Biernacka, E. and M.J. Małuszyński (2006). The Content of Cadmium, Lead and Selenium in Soils from Selected Sites in Poland. *Polish J. Environ. Stud.*, 15, 7-9.
- Boylan, JW. and AG. Russell (2006). PM and light extinction model performance metrics, goals, and criteria for three-dimensional air quality models. *Atmospheric Environment*, 40, 4946-4959.
- Bradl, H.B. (2005). Heavy metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation; Interface Science and Technology Volume 6. *Elsevier Academic Press.*
- Brody, AR., DB. Warheit, LY. Chang, MW. Roe, G. George and LH. Hill (1984). Initial deposition pattern of inhaled minerals and consequent pathogenic events at the alveolar level. *Ann N Y Acad Sci.*, 428, 108–120.
- Byun, DW., J. Young, J. Pleim, MT. Odman and K. Alapaty (1999). Numerical transport algorithms for the community multiscale air quality (CMAQ) chemical transport model in generalized coordinates,

- in: Science Algorithms of the EPA Models-3 Community Multiscale Air Quality (CMAQ) Modeling System, US-EPA Office of Research and Development Washington, DC 20460, EPA/600/R-99/030.
- Callender, E. (2005). Heavy metals in the environment-historical trends. p. 67–105. In *Environmental Geochemistry Vol. 9 Treatise on Geochemistry*, ed. by B. S. Lollar, Elsevier-Pergamon, Oxford.
- Chen B, AF. Stein, PG. Guerrero Maldonado, AM. Sanchez de la Campa, Y. Gonzalez-Castanedo, N. Castell and JD. de la Rosa (2013). Size distribution and concentrations of heavy metals in atmospheric aerosols originating from industrial emissions as predicted by the HYSPLIT model. *Atmos. Environ.*, 71, 234–244.
- Cohen, AJ., HR. Anderson, B.Ostro, KD. Pandey, M. Krzyzanowski, N. Künzli, K. Gutschmidt, CA. Pope III, I. Romieu, JM. Samet and KR. Smith (2005). The global burden of disease due to outdoor air pollution. *J. Toxic. & Environ. Health, Part A*, 68, 1-7.
- Colella, P. and PR. Woodward (1984). The piecewise parabolic method (PPM) for gas-dynamical simulations. *J. Comput. Phys.*, 11, 38–39.
- Colette A., O. Favez, F. Meleux, L. Chiappini, M. Haefelin, Y. Morille, L. Malherbe, A. Papin, B. Bessagnet, L. Menut, E. Leoz, L. Rouïl (2011). Assessing in near real time the impact of the April 2010 Eyjafjallajökull ash plume on air quality. *Atmos. Environ.*, 45, 1217-1221.
- Courant, R., E. Isaacson and M. Rees (1952). On the solution of nonlinear hyperbolic differential equations by finite differences. *Comm. Pure Appl. Math.*, 5, 243–255.
- Cuvelier, C, P. Thunis, D. Karam, M. Schaap, C. Hendriks, R. Kranenburg, H. Fagerli, A. Nyiri, D. Simpson, P. Wind, B. Bessagnet, C. Colette, E. Terrenoire, L. Rouïl, R. Stern, A. Graff, JM. Baldasano and MT. Pay (2013). Performance of European chemistry-transport models as function of horizontal spatial resolution. 14th annual EMEP TFMM meeting. 6-8, May, 2013. Zagreb (Croatia).
- Davidson, C.I., Miller, J.M., Pleskow, M.A., 1982. The influence of surface structure on predicted particle dry deposition to natural grass canopies. *Water, Air, Soil Pollut.*, 18, 25–44.
- Dillner, AM., JJ. Schauer, WF. Christensen and GR. Cass (2005). A quantitative method for clustering size distributions of elements. *Atmos. Environ.*, 39, 1525–1537.
- European Commission - EC (2000). DG environmental working group on arsenic, cadmium and nickel compounds, 2000. Ambient air pollution by As, Cd and Ni compounds, Position Paper.
- Fallah Shorshani, M., C. Bonhomme, G. Petrucci, M. André and C. Seigneur (2014). Road traffic impact on urban water quality: a step towards integrated traffic, air and stormwater modelling *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 21, 5297–5310.
- Fécan, F., B. Marticorena and G. Bergametti (1999). Parametrization of the increase of the aeolian erosion threshold wind friction velocity due to soil moisture for arid and semi-arid areas, *Annales Geophysicae*, 17, 149–157.
- Finlayson-Pitts, BJ. and JM. Pitts, Jr. (2000). Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere, San Diego, Academic Press.
- Frink,CR.(1996). A perspective on metals in soils.*J. Soil Contam.* 5, 329–359.

- Fuchs, N. (1964). *The Mechanics of Aerosols*, Pergamon Press, Oxford.
- Gelbard, F. and JH. Seinfeld (1980). Simulation of Multicomponent Aerosol Dynamics. *J. Colloid Interface Sci.*, 78, 485–501.
- Giorgi, F. (1988). Dry deposition velocities of atmospheric aerosols as inferred by applying a particle dry deposition parameterization to a general circulation model. *Tellus*, 40B, 23–41.
- Gomes, L., JL. Rajot, SC. Alfaro and A. Gaudichet (2003). Validation of a dust production model from measurements performed in semi-arid agricultural areas of Spain and Niger. *Catena*, 52, 257–271.
- González, MA., MG. Vivanco, I. Palomino, JL. Garrido, M. Santiago and B. Bessagnet (2012): Modelling some heavy metals air concentration in Europe. *Water, Air, Soil Pollut.*, 223, 5227–5242.
- Guelle, W., YJ. Balkanski, JE. Dibb, M. Schulz and F. Dulac (1998). Wet deposition in a global size-dependent aerosol transport model. 2. Influence of the scavenging scheme on Pb vertical profiles, and deposition. *J. Geophys. Res.*, 103, 28875–28891.
- Gusev A., I. Ilyin, V. Shatalov and V. Sokovych (2008). Modelling of transboundary atmospheric pollution by heavy metals and POPs in Europe and Central Asia (EMEP/MSC-E Report #1/2008).
- Gusev A., I. Ilyin, O. Rozovskaya, V. Shatalov, V. Sokovych and O. Travnikov (2009). Modelling of heavy metals and persistent organic pollutants: New developments (EMEP/MSC-E Report #1/2009).
- HEI. (1998). Health Effects Institute. Attachment A: Summary of a Workshop on Metal-Based Fuel Additives and New Engine Technologies.
- Hodzic, A., R. Vautard, B. Bessagnet, M. Lattuati and F. Moreto (2005). On the quality of long-term urban particulate matter simulation with the CHIMERE model. *Atmos. Environ.*, 39, 5851–5864.
- Hodzic, A., R. Vautard, P. Chazette, L. Menut, and B. Bessagnet (2006b). Aerosol chemical and optical properties over the Paris area within ESQUIF project. *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3257–3280.
- Hodzic, A., JL. Jimenez, S. Madronich, AC. Aiken, B. Bessagnet, G. Curci, J. Fast, JF. Lamarque, TB. Onasch, G. Roux, JJ. Schauer, EA. Stone and IM. Ulbrich (2009). Modeling organic aerosols during MILAGRO: importance of biogenic secondary organic aerosols. *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 6949–6981.
- Hodzic, A., JL. Jimenez, S. Madronich, MR. Canagaratna, PF. De- Carlo, L. Kleinman and J. Fast (2010a). Modeling organic aerosols in a megacity: potential contribution of semi-volatile and intermediate volatility primary organic compounds to secondary organic aerosol formation, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 5491–5514.
- Hodzic, A., JL. Jimenez, ASH. Prévôt, S. Szidat, JD. Fast and S. Madronich (2010b). Can 3-D models explain the observed fractions of fossil and non-fossil carbon in and near Mexico City? *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 10997–11016.
- Honoré, C. and R. Vautard (2000). Photochemical regimes in urban atmospheres: The influence of dispersion. *Geophys. Res. Lett.*, 27, 1895–1898.
- Hutzell, WT. and DJ. Luecken (2008). Fate and transport of emissions for several trace metals over the United States. *Sci. Tot. Environ.*, 396, 164–179.

- Ilyin, I., O. Rozovskaya, V. Sokovyh, O. Travnikov, M. Varygina, W. Aas and H.T. Uggerud (2010). Heavy Metals: Transboundary Pollution of the Environment (EMEP/CCC Report #2/2010).
- Ilyin, I., O. Rozovskaya, O. Travnikov M. Varygina, W. Aas and H.T. Uggerud, (2011). Heavy Metals: Transboundary Pollution of the Environment (EMEP/CCC Report #2/2011).
- Jiménez-Guerrero, P., O. Jorba, MT. Pay, JP. Montávez, S. Jerez, JJ. Gómez-Navarro and JM. Baldasano (2011). Comparison of two different sea-salt aerosol schemes as implemented in air quality models applied to the Mediterranean Basin. *Atmos. Chem. Phys.*, *11*, 4833-4850.
- Jung, C., Y. Kim and K. Lee (2002). Analytic solution for polydispersed aerosol dynamics by a wet removal process, *J. Aerosol Sci.*, *33*, 753–767.
- Kiekens L. (1995). Zinc. In: Heavy Metals in Soils (Alloway BJ, ed.). Blackie Academic and Professional, 284–305.
- Kotas, J. and Z. Stasicka, Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation (2000). *Environ. Pollut.*, *107*, 263–83.
- Kuenen, J., HD. van der Gon, A. Visschedijk and H. van der Brugh (2011). High resolution European emission inventory for the years 2003–2007, in: TNO report TNO-060-UT-2011-00588, Utrecht.
- Kulmala, M., A. Laaksonen, and L. Pirjola (1998), Parameterizations for sulfuric acid/water nucleation rates, *J. Geophys. Res.*, *103*, 8301–8307.
- Kuloglu, E. and G. Tuncel (2005). Size distribution of trace elements and major ions in the eastern Mediterranean atmosphere. *Water, Air, Soil Pollut.*, *167*, 221-241.
- Kuznetsova, IN., IB. Konovalov, AA. Glazkova, EV. Berezin, M. Beekmann and ED. Schulze (2013). Estimation of transboundary transport contribution to the air pollution in the far east region using the chemistry transport model. *Russian Meteorol. Hydrol.*, *38*, 150-158.
- Lim, SS., T. Vos, AD. Flaxman, G. Danaei, K. Shibuya, H. Adair-Rohani, MA. AlMazroa, M. Amann, HR. Anderson, KG Andrews, et al. (2012). A comparative risk assessment of burden of disease and injury attributable to 67 risk factors and risk factor clusters in 21 regions, 1990–2010: a systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2010. *Lancet*, *380*, 2224-2260.
- Loosmore, GA. (2003). Evaluation and development of models for resuspension of aerosols at short times after deposition. *Atmos. Environ.*, *37*, 639–647.
- Louis, J., M. Tiedke and J. Geleyn (1982). A short history of the PBL parametrization at ECMWF, in: ECMWF Workshop on Planetary Boundary Layer parametrization, 59-80, University of Reading.
- Malilay, J. (1998). A review of factors affecting the human health impacts of air pollutants from forest fires. In: WHO/UNEP/WMO. *Health guidelines for vegetation fire events-background papers*, 258-274.
- Mandal BK. and KT. Suzuki (2002). Arsenic round the world: a review. *Talanta*, *58*, 201-235.
- Marticorena, B. and G. Bergametti (1995). Modeling the atmospheric dust cycle: 1 Design of a soil derived dust production scheme, *J. Geophys. Res.*, *100*, 16415–16430.
- Menut, L., R. Vautard, M. Beekmann and C. Honoré (2000a) Sensitivity of Photochemical Pollution using the Adjoint of a Simplified Chemistry-Transport Model. *J. Geophys. Res.*, *105*, 15379– 15402.

- Menut, L., R. Vautard, C. Flamant, C. Abonnel, M. Beekmann, P. Chazette, PH. Flamant, D. Gombert, D. Guédalia, D. Kley, MP. Lefebvre, B. Lossec, B. Martin, G. Mégie, P. Perros, M. Sicard and G. Toupance (2000b). Measurements and modelling of atmospheric pollution over the Paris area: an overview of the ESQUIF Project. *Ann. Geophys.*, 18, 1467–1481.
- Menut, L., C. Schmechtig and V. Marticorena (2005b). Sensitivity of the sandblasting fluxes calculations to the soil size distribution accuracy. *J. Atmos. Ocean. Technol.*, 22, 1875–1884.
- Menut, L., B. Bessagnet, D. Khvorostyanov, M. Beekmann, N. Blond, A. Colette, I. Coll, G. Curci, G. Foret, A. Hodzic, S. Mailler, F. Meleux, JL. Monge, I. Pison, G. Siour, S. Turquety, M. Valari, R. Vautard and MG. Vivanco (2013). CHIMERE 2013: a model for regional atmospheric composition modelling. *Geosci. Model Dev.*, 6, 981-1028.
- Milford, JB. and CI. Davidson (1985). The sizes of particulate trace elements in the atmosphere: a review. *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 35, 1249–1260.
- Mircea, M., C. Silibello, G. Calori, MP. Costa, G. Dirodi, P. Radice, L. Vitali and G. Zanini (2013). A Study of Heavy Metals Pollution in Italy with the Atmospheric Modelling System of the MINNI project. *E3S Web of Conferences* 1, 03003.
- Molina, P., L. Gavete, MG. Vivanco, I. Palomino, ML. Gavete, F. Ureña, JJ. Benito (2011) A Comparison of Different Advective Solvers in the CHIMERE Air Quality Model. ICCSA 2011.
- Monteiro, A., R. Vautard, C. Borrego and A. I. Miranda (2005). Long-term simulations of photo oxidant pollution over Portugal using the CHIMERE model. *Atmos. Environ.*, 39, 3089–3101.
- Molnar A., E. Meszaros, K. Polyak, I. Borbely-kiss, E. Koltay, G. Szabo and Z. Horvath (1995). Atmospheric budget of different elements in aerosol particles over Hungary. *Atmos. Environ.*, 29, 1821–1828.
- Mosher, BW. and RA. Duce (1987). A global atmospheric selenium budget. *J. Geophys. Res.*, 92, 13289–13298
- Natunen, A., A. Arola, T. Mielonen, J. Huttunen, M. Komppula and KEJ. Lehtinen (2010). A multi-year comparison of PM_{2.5} and AOD for the Helsinki region. *Boreal Env. Res.*, 15, 544–552.
- Navas, A and J. Machín (2002). Spatial distribution of heavy metals and arsenic in soils of Aragón (northeast Spain): controlling factors and environmental implications. *Applied Geochem.*, 17, 961-973.
- Nriagu, JO. (1989). A global assessmet of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature* 338: 47-49.
- Oberdörster, Günter (2001). Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles. *Int. Arch. Occup. and Environ. Health.*, 74, 1–8.
- Ortiz-Escobar ME, NV. Hue, WG: Cutler (2006). Recent developments on arsenic: contamination and remediation. *Recent Res. Devel. Bioener.* 4, 1-32.
- Pacyna, JM., and E.G. Pacyna (2001). An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environ. Rev.*, 9, 269–298.

- Pakkanen, TA., VM. Kerminen, CH. Korhonen, RE. Hillamo, P. Aarnio, T. Koskentalo and W. Maenhaut (2001). Use of atmospheric elemental size distributions in estimating aerosol sources in the Helsinki area. *Atmos. Environ.*, 35, 5537–5551.
- Peters, K. and R. Eiden (1992). Modelling the dry deposition velocity of aerosol particles to a spruce forest. *Atmos. Environ.*, 26, 2555–2564.
- Pope, CA. and DW. Dockery (2006). Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect. *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 56, 709–742.
- Putaud, JP., F. Raes, R. van Dingenen (2004). European aerosol phenomenology-2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Atmos. Environ.*, 38, 2579–2595.
- Rauch, JN and JM Pacyna (2009). Earth's global Ag, Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb and Zn cycles. *Global Biogeochem. Cycles*, 23.
- Richardson, GM., R. Garrett, I. Mitchell, M. Mah-Paulson and T. Hackbarth (2001). Critical review on natural global and regional emissions of six trace metals to the atmosphere. *Risklogic Scientific Services*.
- Roca-Perez, L., C. Gil, ML. Cervera, A. González, J. Ramos-Miras, V. Pons, J. Bech and R. Boluda (2010). Selenium and heavy metals content in some Mediterranean soils. *J. Geochem. Exploration*, 107, 110–116.
- Ruuskanen, J., Th. Tuch, HT. Brink, A. Peters, A. Khlystov, A. Mirme, GPA. Kos, B. Brunekreef, HE. Wichmann, G. Buzorius, M. Vallius, WG. Kreyling and J. Pekkanen (2001). Concentrations of ultrafine, fine and PM_{2.5} particles in three European cities. *Atmos. Environ.*, 35, 3729–3738.
- Schaap, M., R. Vautard, R. Bergstrom, M. van Loon, B. Bessagnet, J. Brandt, H. Christensen, K. Cuvelier, V. Foltescu, A. Graff, A. Kerschbaumer, M. Krol, J. Langner, P. Roberts, L. Rouil, R. Stern, L. Tarrason, P. Thunis, E. Vignati, L. White, P. Wind and PHJ. Builtjes (2007). Evaluation of long-term aerosol simulations from seven air quality models and their ensemble in the EURODELTA study. *Atmos. Environ.*, 41, 2083–2097.
- Seigneur, C. and E. Constantinou (1995). Chemical kinetics mechanism for atmospheric chromium. *Environ. Sci. & Tech.*, 29, 222–231.
- Seinfeld, JH. and SN. Pandis (2006) Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change, 2nd edition, J. Wiley, New York.
- Silibello, C, G. Calori, G. Brusasca, A. Giudici, E. Angelino, G. Fossati and E. Peroni, E. Buganza (2010). Modelling of PM₁₀ concentrations over milano urban area using two aerosol modules. *Environ. Model. & Soft.*, 23, 333–343.
- Shatalov V., I. Ilyin, A. Gusev, O. Rozovskaya, V. Sokovykh and O. Travnikov (2013). Heavy Metals and Persistent Organic Pollutants: Model Assessment of Pollution and Research Activities (EMEP/MSC-E Report #2/2013).

- Simoneit, BRT. and MA. Mazurek (1982). Organic matter of the troposphere, II natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western United States. *Atmos. Environ.* 16, 2139–2159.
- Skamarock, W., JB. Klemp, J. Dudhia, DO. Gill, D. Barker, MG. Duda, X. Huang and W. Wang (2008). A Description of the Advanced Research WRF Version 3 (NCAR Technical Note NCAR/TN-475+STR).
- Slinn, WGN. (1982). Predictions for particle deposition to vegetative surfaces. *Atmos. Environ.* 16, 1785–1794.
- Slinn, WGN. (1983). Precipitation scavenging, in: Atmospheric Sciences and Power Production – 1979, chap. 11, Division of Biomedical Environmental Research, U.S. Department of Energy, Washington DC, USA.
- Solazzo, E., R. Bianconi, R. Vautard, KW. Appel, MD. Moran, C. Hogrefe, B. Bessagnet, J. Brandt, JH. Christensen, C.Chemel, I. Coll, HD. van der Gon, J. Ferreira, R. Forkel, XV. Francis, G. Grell, P. Grossi, AB. Hansen, A. Jeričević, L. Kraljević, Al. Miranda, U. Nopmongcol, G. Pirovano, M. Prank, A. Riccio, KN. Sartelet, M. Schaap, JD. Silver, RS. Sokhi, J. Vira, J. Werhahn, R. Wolke, G. Yarwood, J. Zhang, ST. Rao and S. Galmarini (2012b). Model evaluation and ensemble modelling of surface-level ozone in Europe and North America in the context of AQMEII, *Atmos. Environ.*, 53, 60-74.
- Souto, JA., S. Saavedra, A. Rodríguez, M. Dios, J. López, D. Cartelle, JM. Vellón, N. Gallego and ML. Macho (2013). Regional air quality management assessment by using CHIMERE air quality model. HARMO 15.
- Terrenoire, E., B. Bessagnet, L. Rouïl, F. Tognet, G. Pirovano, L. Létinois, A. Colette, P. Thunis, M. Amann and L. Menut (2013). High resolution air quality simulation over Europe with the chemistry transport model CHIMERE, *Geosci. Model Dev. Discuss.*, 6, 4137-4187.
- Thunis, P., A. Pederzoli and D. Pernigotti (2012). Performance criteria to evaluate air quality modeling applications. *Atmos. Environ.*, 59, 476 – 482.
- Tobias, ML. (1993). Using the log-normal distribution in analyzing aerosols: The mathematical reasoning underlying the various diameters used and the plotting procedure. Technical Information Center Oak Ridge Tennessee.
- Travnikov, O. and I. Ilyin (2005). Modelling of heavy metal airborne pollution in Europe: evaluation of the model performance (EMEP/MSC-E Report #8/2005).
- Tsyro, S. (2002). First estimates of the effect of aerosol dynamics in the calculation of PM10 and PM2.5, (EMEP/MSC-W NOTE #4/2002).
- US EPA (1999). National Air Toxics Program: The Integrated Urban Strategy (1999). U.S Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- US EPA (2004). Air Quality Criteria for Particulate Matter (Final Report, Oct 2004). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.

- Van der Gon, DH., M. van het Bolscher, A. Visschedijk and P. Zandveld (2005). Study to the effectiveness of the UNECE Heavy Metals Protocol and costs of possible additional measures, Phase I: Estimation of emission reduction resulting from the implementation of the HM Protocol, TNO-report, TNO Utrecht, The Netherlands.
- Van Leer, B. (1979). Towards the ultimate conservative difference scheme, V A second order sequel to Godunov's method. *J. Computational Phys.*, 32, 101–136.
- Van Loon, M., R. Vautard, M. Schaap, R. Bergstrom, B. Bessagnet, J. Brandt, P. Builtjes, JH. Christensen, K. Cuvelier, A. Graf, J. Jonson, M. Krol, J. Langner, P. Roberts, L. Rouil, R. Stern, L. Tarrason, P. Thunis, E. Vignati, L. White and P. Wind (2007). Evaluation of long-term ozone simulations from seven regional air quality models and their ensemble average. *Atmos. Environ.*, 41, 2083–2097.
- Vautard, R., M. Beekmann, and L. Menut, 2000a: Applications of adjoint modelling in atmospheric chemistry: sensitivity and inverse modelling, *Environ. Model. & Soft.*, 15, 703-709.
- Vautard, R., M. Beekmann, J. Roux and D. Gombert, 2000b: Validation of a hybrid forecasting system for the ozone concentrations over the Paris area. *Atmos. Environ.*, 35, 2449-2461.
- Vautard, R., D. Martin, M. Beekmann, P. Drobinski, R. Friedrich, A. Jaubertie, D. Kley, M. Lattuati, P. Moral, B. Neininger, J. Theloke, 2003: Paris emission inventory diagnostics from ESQUIF airborne measurements and a chemistry transport model. *J. Geophys. Res.*, 108 (D17), 8564-8585.
- Vautard, R., B. Bessagnet, M. Chin and L. Menut (2005) On the contribution of natural Aeolian sources to particulate matter concentrations in Europe: Testing hypotheses with a modelling approach, *Atmos. Environ.*, 39, 3291-3303.
- Vautard, R., M. Maïdi, L. Menut, M. Beekmann and A. Colette (2007). Boundary layer photochemistry simulated with a two-stream convection scheme. *Atmos. Environ.*, 41, 8275–8287.
- Vivanco, MG., M. Correa, O. Azula, I. Palomino, F. Martín (2008). Influence of model resolution on ozone predictions over Madrid area (Spain). ICCSA 2008.
- Vivanco, MG., I. Palomino, R. Vautard, B. Bessagnet, F. Martín, L. Menut and S. Jiménez (2009a). Multi-year assessment of photochemical air quality simulation over Spain. *Environ. Model. & Soft.*, 24, 63–73.
- Vivanco, MG., I. Palomino, F. Martín, M. Palacios, O. Jorba, P. Jiménez, JM. Baldasano, and O. Azula (2009b). An Evaluation of the Performance of the CHIMERE Model over Spain Using Meteorology from MM5 and WRF Models. ICCSA 2009.
- Vivanco, MG., I. Palomino, F. Martín, JL. Garrido y MA. González (2010). Evaluación de la calidad del aire en España utilizando modelización combinada con mediciones, Reevaluación 2007. Encomienda de Gestión MMA-CIEMAT para evaluación de la calidad del aire mediante modelización. Unidad de Contaminación Atmosférica. CIEMAT. Ref: 21/2010.
- Vivanco, MG., MA. González, I. Palomino, J.L. Garrido, X. Querol, B. Bessagnet, J. de la Rosa and A. Sánchez de la Campa (2011). Modelling arsenic, lead, cadmium and nickel ambient air concentrations in Spain. ICCSA 2011.

- Warren, DR. Nucleation and growth of aerosols, Ph.D. thesis, Dissertatoin (1986). California Institute of Technology, Pasadena.
- Wesely, ML. (1989). Parametrization of surface resistances to gaseous deposition in regional-scale numerical models. *Atmos. Environ.*, 23, 1293–1304.
- WHO (2000). Air quality guidelines for Europe; second edition. World Health Organization Regional Office for Europe. WHO regional publications.
- WHO (2006). Air quality guidelines: Global update 2005, Particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. World Health Organization Regional Office for Europe. WHO regional publications.
- Witt, MLI., N. Meheran, TA. Mather, JCM. de Hoog and DM. Pyle (2010). Aerosol trace metals, particle morphology and total gaseous mercury in the atmosphere of Oxford, UK. *Atmos. Environ.*, 44, 1524–1538.
- Woodcock, AH. (1972). Smaller salt particles in oceanic air and bubble behavior in the sea. *J. Geophys. Res.*, 77, 5316–5321.
- Zender, CS., H. Bian and D. Newman (2003). Mineral Dust Entrainment And Deposition (DEAD) model: Description and 1990s dust climatology. *J. Geophys. Res.*, 108, 4416.
- Zhang, H. (2000). Light and iron(III)-induced oxidation of chromium(III) in the presence of organic acids and manganese(II) in simulated atmospheric water. *Atmos. Environ.*, 34, 1633–40.
- Zhang, L., S. Gong, J. Padro and L. Barrie (2001). A size-segregated particle dry deposition scheme for an atmospheric aerosol module. *Atmos. Environ.*, 35, 549–560.
- Zhang, KM., EM. Knipping, AS Wexler, PV Bhawe and GS. Tonnesen (2005). Size distribution of sea-salt emissions as a function of relative humidity. *Atmos. Environ.*, 39, 3373–3379.
- Zyryanov, D., G. Foret, M. Eremenko, M. Beekmann, JP. Cammas, M. D'Isidoro, H. Elbern, J. Flemming, E. Friese, I. Kioutsioutkis, A. Maurizi, D. Melas, F. Meleux, L. Menut, P. Moinat, VH. Peuch, A. Poupkou, M. Razinger, M. Schultz, O. Stein, AM. Suttie, A. Valdebenito, C. Zerefos, G. Dufour, G. Bergametti, and JM. Flaud (2012). 3-D evaluation of tropospheric ozone simulations by an ensemble of regional Chemistry Transport Model. *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 3219–3240.

Anexos

ANEXO A

Cambios principales en el código de CHIMERE

chemprep-distrib.F90

```
      program chemprepdistrib
!-----
!      program for the calculation of aerosol size distribution
!      last update: october 2006 [LM] & [BB]
!
!      all parameters are now in [um]
!
!      nprim: number of aerosols model species
!
!      input files: MAKEPRI dependencies between emitted aerosols species and model species.
!      example: PPM is part of PPM_big with log-normal law
!      D(pm)=25.e-6 m and sigma=1.3
!      "PPM_big PPM 1 25.e-6 1.3"
!      AEROSOL: bins number, size min, size max (in meters)
!      output file: PRIMARY dependencies between emitted aerosols species
!      and model species for all bins
!
!      Sea salt: Hard coded values of D(pm) (m) ds1=0.4e-6um,ds2=10.e-6um
!      to ensure integration only within this size interval
!-----
      implicit none
      integer nmax,ntypemax,nparmax,nbinmax
      parameter(nmax=1000)
      parameter(ntypemax=2)
      parameter(nparmax=10)
      parameter(nbinmax=100)
      double precision ds1,ds2
      double precision tot,d1,d2,sumi
      parameter(ds1=0.4d+0,ds2=10.d+0)
      integer i,j,nprim,nb
      integer l,ls1,ls2
      double precision sumemi,zpro
      integer itype(0:nmax),ncoef(0:ntypemax)
      integer nbins,ninterv,stepm,ipm25,ipm10,ni
      double precision bins(nbinmax+1)
      double precision interv(nbinmax+1)
      double precision stepbin,b1,b2,cut1,cut2
      double precision coef(0:nmax,0:nparmax)
      double precision emiprof(nmax,nbinmax+1)
      character*15 spec_e(0:nmax),spec_a(0:nmax)
      data ncoef/0,2,1/
!-----
!      min max size of the distribution: in [um]
!      b1=0.001
!      b2=10.
!-----
      open(unit=11,file="MAKEPRI")
      open(unit=12,file="tmpdistrib")
      open(unit=13,file="PRIMARY")
!      reading makepri file
      do i=1,100000
         read(11,*,end=1001) spec_e(i),spec_a(i),itype(i),(coef(i,j),j=1,ncoef(itype(i)))
      enddo
1001 continue
      nprim=i-1
      close(11)
!      reading tmpdistrib file
!      NOW dpmin and dpmax are directly expressed in um
      read(12,*)nbins,cut1,cut2,b1,b2
      close(12)
```

```

        if(b2.lt.10.or.b1.gt.0.5)print *, "Be careful, Unrealistic aerosol distribution"

!      conversion of MAKEPRI from meters to micro-meters if necessary
!      if(coef(1,1).le.1.d-4)then
!      print*, 'conversion of coefficients from m to um'
!      do i=1,nprim
!      if(itype(i).eq.1)coef(i,1)=coef(i,1)*1.d6
!      enddo
!      endif

        write(13,*) nprim
        write(13,998)(spec_e(i)(1:len_trim(spec_e(i))+1),i=1,nprim)
        write(13,998)(spec_a(i)(1:len_trim(spec_a(i))+1),i=1,nprim)
!      nbins read= model number of bins
!      ninterv for calculations here = nbins+1
        ninterv=nbins+1
! -----
        if(ninterv.le.7)stepm=1
        if(ninterv.gt.7.and.ninterv.lt.12)stepm=2
        if(ninterv.ge.12)stepm=3
!      first pass
        stepbin=(b2/b1)**(1./(ninterv-1))
        interv(1)=b1
        do nb=2,ninterv
            interv(nb)=interv(nb-1)*stepbin
        enddo
!      print*, 'First pass...'
!      print*, '...academic step between 2.5um and 10um: ',stepbin
!      do nb=1,ninterv
!          print*,nb,interv(nb)
!      enddo
        ipm10 = 0
        do ni=1,ninterv-1
            if(interv(ni).lt.cut1.and.interv(ni+1).gt.cut1)ipm25=ni
            if(interv(ni).lt.cut2.and.interv(ni+1).gt.cut2)ipm10=ni
        enddo
!      end: data file for the makefamilies.f program
        if(ipm10.eq.0)ipm10=ninterv
        print*, ' number of bins between the two forced diam : ',stepm

        stepbin=(cut2/cut1)**(1./stepm)
        print*, ' size step between 2.5um and 10um: ',stepbin
        interv(ipm25)=cut1
        interv(ipm10)=cut2
        do i=ipm25+1,ipm10
            interv(i)=interv(i-1)*stepbin
        enddo
        do i=ipm25-1,1,-1
            interv(i)=interv(i+1)/stepbin
        enddo
        do i=ipm10+1,ninterv
            interv(i)=interv(i-1)*stepbin
        enddo
        do nb=1,ninterv-1
            bins(nb)=exp((1./2.)*(log(interv(nb))+log(interv(nb+1))))
            bins(nb)=sqrt(interv(nb)*interv(nb+1))
        enddo
!      print*, 'Second pass...'
        do nb=1,nbins
!      print*,nb,interv(nb), '<', bins(nb), '<',interv(nb+1)
!      print*,nb,bins(nb)
            if(interv(nb).lt.cut1.and.interv(nb+1).ge.cut1)ipm25=nb
            if(interv(nb).lt.cut2.and.interv(nb+1).ge.cut2)ipm10=nb
        enddo

```

```

        print*, ' Bin number for PM', cut1, ' = ', ipm25, ' and PM', cut2, ' = ', ipm10

!      data file for the makefamilies.f program
        print*, 'Temporary file for distribution characteristics:'
        open(11, file='.fambound')
        write(11, *) nbins, ipm25, ipm10
        write(11, 999) (interv(nb)*1d-6, nb=1, nbins+1)
        close(11)

!-----
!      sea-salt specific case:
!      integration must be done only for interval [0.4um:10um]
        do ni=1, nbins
            if(interv(ni).lt.ds1.and.interv(ni+1).ge.ds1) ls1=ni
            if(interv(ni).lt.ds2.and.interv(ni+1).ge.ds2) ls2=ni
        enddo
        print*, 'Sea salt integration restricted to bins ', ls1, ' to ', ls2

!-----
!      Mass conservation is now ensured within each emitted class
!      i.e [ $<2.5$ ]; [ $2.5:10$ ] and [ $>10$ .]
        do i=1, nprim
            do l=1, nbins
                emiprof(i, l)=0.0
            enddo
            if(itype(i).eq.1) then
                sumemi = 0.0
                do l=1, nbins
                    call profile(l, coef(i, 2), coef(i, 1), interv, nbins, zpro)
!      print *, coef(i, 2), coef(i, 1), nbins, zpro
                    emiprof(i, l) = zpro
                    sumemi = sumemi + zpro
                enddo
                if(coef(i, 1).lt.1.d-6*interv(nbins+1)) then
!      print*, "Normalize ", spec_e(i)
                    do l=1, nbins
                        emiprof(i, l) = emiprof(i, l)/sumemi
                    enddo
                endif
            endif
        enddo
!      sea-salt specific case
        if(itype(i).eq.2) then
            tot=0.0
            do l=ls1, ls2
                d1=interv(l)
                d2=interv(l+1)
                call intsalt(d1, d2, sumi)
                tot=tot+sumi
            enddo
            do l=ls1, ls2
                d1=interv(l)
                d2=interv(l+1)
                call intsalt(d1, d2, sumi)
                emiprof(i, l)=sumi/tot
            enddo
        endif
        write(13, 999) (emiprof(i, l), l=1, nbins)
    enddo
999 format(50(e14.7, 1x))
998 format(1000(a))
end

!-----
subroutine profile(jms, ecty, dmean, ds, ms, zpro)
implicit none
double precision pi, ndisc, dl, du, xl, xu
parameter(pi=3.14159265)
parameter(ndisc=100000)

```

```

integer jms,ms
double precision    ecty,dmean,zpro,ds(ms+1)
d1=ds(jms)*1d-6
du=ds(jms+1)*1d-6
x1=erf((log(d1/dmean))/(sqrt(2.d0)*log(ecty)))
xu=erf((log(du/dmean))/(sqrt(2.d0)*log(ecty)))
zpro=0.5*abs(x1-xu)
return
end

!-----
subroutine intsalt(d1,d2,sumi)
implicit none
double precision r1,r2,d1,d2,dr,sumi,fsalt
integer inter,i
parameter(inter=10000)
r1=d1/2
r2=d2/2
dr=(r2-r1)/real(inter)
sumi=0.0
do i=1,inter
    sumi=sumi+(fsalt(r1)+fsalt(r2))*dr/2
enddo
return
end

!-----
function fsalt(r)
double precision fsalt,r
fsalt=((0.38-log(r))/0.65)**2
fsalt=10**(1.19*exp(-fsalt))
fsalt=(1+0.057*r**1.05)*fsalt
return
end

```

chimere-bemis.sh

```
#!/bin/bash
unset LANG
function checkexist {
    [ -s $1 ] || { echo "non existent $1 ; exiting." ; exit 1; }
}

# MEGAN Emission Factors and LAI
fmgnef=${domaindir}/${dom}/EFMAP_LAI_${dom}.nc
checkexist ${fmgnef}

#####
# Biogenic diagnostic interface                                     #
# It constructs in the temporary directory, a file named         #
# BEMISSIONS.nc containing biogenic emissions                   #
#####

if [ "$emis" = "airp" ] ; then
    echo "  Airparif emissions, BEMISSIONS are already done"
    ln -s ${emisdir}/${dom}/BEMISSIONS_${dom}.nc ${fnemisb}
else

# Build args namelist for diagbio
echo "&args"                                     > diagbio.nml
echo "nhourrun    =   ${nhours}"               >> diagbio.nml
echo "fniMETEO    =   '${fnmeteo}'"            >> diagbio.nml
echo "fniLDU      =   '${fnlanduse}'"          >> diagbio.nml
echo "fniMETINFOS =   '${fnmetinfos}'"         >> diagbio.nml
echo "fnoBIO      =   '${fnemisb}'"            >> diagbio.nml
echo "fniMGNEF    =   '${fmgnef}'"            >> diagbio.nml
echo "fniDEMISSIONS =   '${fnemisd}'"         >> diagbio.nml
echo "/"                                               >> diagbio.nml

rm -f ${fnemisb}
time ./diagbio.e

fi

$NCDUMP -h ${fnemisb} 2>/dev/null >/dev/null || \
    { echo "diagbio failure. Exiting" ; exit 1; }
```


diagbio.F90

```
program diagbio

  use diagbio_common
  use diagbio_science
  use diagbio_megan      ! MEGAN Biogenic emissions module

  use chimere_consts
  use chimere_params
  use netcdf
#ifdef IFORT
  use ifport
  use ifposix
#endif
  implicit none

#define NCERR(lnum) if(ncstat/=NF90_NOERR) call nc_err(ncstat,lnum,'diagbio.F90')

#define NFCHAR NF90_CHAR
#define NFLOAT NF90_FLOAT

  ! Input arguments

  integer                :: nhourrun ! Model run duration
  character(len=132)     :: fniMETEO ! netCDF meteo file from exdom
  character(len=132)     :: fniLDU   ! Landuse file
  character(len=132)     :: fniMETINFOS ! Input meteo information file
  character(len=132)     :: fnoBIO
  character(len=132)     :: fniMGNEF ! MEGAN Input file
  character(len=132)     :: fniDEMISSIONS
  namelist /args/ nhourrun,fniMETEO,fniLDU,fniMETINFOS,fnoBIO, &
               fniMGNEF,fniDEMISSIONS

  ! Local constants
  character(len=132),parameter :: fniARGS = 'diagbio.nml'
  real,parameter :: z0s = 5e-4 ! in saltation

  ! Constant netCDF attributes
  character(len=*),parameter :: title=      'CHIMERE SUITE'
  character(len=*),parameter :: subtitle=   'Bioemissions file'
  character(len=*),parameter :: generator=   'Generated by diagbio'
  character(len=*),parameter :: conventions=''

  !***** types and variables
  ! Array dimensions, dynamic
  integer                :: nlevels ! nb of levels in input netCDF file
  integer                :: dl      ! length of MM5 date string, according to input file

  ! unit numbers of ASCII and binary files
  integer :: ifn_args
  integer :: ifn_minf
  integer :: ifn_ldus
  integer :: ifn_dust

  ! Local arrays
  real,allocatable,dimension(:,) :: xlon ! Longitudes of grid points
  real,allocatable,dimension(:,) :: xlat ! Latitudes of grid points
  real,allocatable,dimension(:,,:) :: fland ! Land use fractions
  character(len=dlen) :: datebuf ! to hold current date in MM5 format

  real :: czen ! cosine of solar zenith angle
  real :: w10

  real :: u10s,xsea
  real :: xdust ! new variable for dust
  integer :: itim ! index of main time loop
  integer :: ime,izo ! nmerid and nzonal indexes of grid points
  integer :: ilan ! index for land types
  integer :: ibio ! index of biogenic parameters

  ! netcdf stuff
  ! d_ refers to diagmet output (diagbio input)
  ! c_ refers to diagbio output
```

```

! m_ refers to MEGAN input
!p_refers to diagdust output (diagbio input)

integer :: d_id,c_id,m_id,p_id          ! IDs of input,output files
integer :: ncstat                       ! return code for netCDF functions
integer :: d_time_dimid,c_time_dimid,p_time_dimid ! Time dimension IDs   mgv p_time
integer :: d_date_dimid,c_date_dimid,p_date_dimid ! Date string dimension ID
integer :: d_zonal_dimid,c_zonal_dimid,p_zonal_dimid ! WE dimension IDs
integer :: d_merid_dimid,c_merid_dimid,p_merid_dimid ! SN dimension IDs
integer :: d_levels_dimid,p_levels_dimid ! BT dimension IDs
integer :: c_bio_dimid                 ! bio species dimension id
! variables IDs
integer :: d_times_varid,c_times_varid,p_times_varid
integer :: d_lon_varid,d_lat_varid,c_lon_varid,c_lat_varid,p_lon_varid,p_lat_varid
integer :: d_atte_varid
integer :: d_w10s_varid
integer :: d_usta_varid
integer :: d_wsta_varid
integer :: d_tem2_varid
integer :: d_soim_varid
integer :: c_biom_varid
integer :: p_emis3m_varid
! IDs for MEGAN
integer :: d_swrd_varid ! SW radiation
integer,dimension(nbiomgn) :: m_ef_varid
integer,dimension(12) :: m_lai_varid

integer :: d_times, p_times ! number of records in input file
integer,allocatable,dimension(:) :: d_stvec, p_stvec ! start vectors for R/W
functions
integer,allocatable,dimension(:) :: d_cntvec, p_cntvec ! count vectors for R/W
functions
character(len=1024) :: history,history_in
integer :: hin_len

! misc
integer :: idnow ! current date,expected
integer :: jyear,jmon,jday,jhour
integer :: ierr ! return code for non-netCDF I/O
integer :: np
! MEGAN
logical :: megan ! MEGAN flag
integer :: ndays,nhday,m_day,id1jan,doy

! System information stuff
character(len=32) :: systime
character(len=64) :: hname
character(len=32) :: usrname
character(len=255) :: cwd

! functions
real,external :: cosineza
integer,external :: interdat ! For MEGAN

!integer :: ifn_testemi

! *****

! Read input arguments
call opfi(ifn_args,fniARGS,'f','o')
read(ifn_args,nml=args,iostat=ierr)
if(ierr/=0) then
  call exit1('diagbio: problem reading arguments namelist')
endif
close(ifn_args)

! Number of simulation days
! For later use with MEGAN
ndays=nhourrun/24+1

! Get various system informations
call get_system(usrname,hname,systime,cwd)

```

```

! Reading input information
call opfi(ifn_minf,fniMETINFOS,'f','o')
read(unit=ifn_minf,nml=metoptions)
close(ifn_minf)

! Terrain files
call opfi(ifn_ldus,fniLDU,'f','o')

! Open meteo netCDF input file from diagmet
ncstat=nf90_open(fniMETEO,NF90_NOWRITE,d_id)
NCERR(__LINE__)

ncstat=nf90_open(fniDEMISSIONS,NF90_NOWRITE,p_id)
NCERR(__LINE__)

! Read "history" attribute from input file
call read_atts

! Open meteo netCDF output file to chimere
ncstat=nf90_create(fnoBIO,NF90_CLOBBER,c_id)
NCERR(__LINE__)

! Verify that all required (mandatory and optional) variables
! are contained in the input netCDF file
call verif_req

! Reading dimensions from netCDF input file
call read_dims

! allocate memory for input and local fields
call alloc_diagbio_locals

! Allocating memory for output fields
call alloc_diagbio_globals

! allocate memory for input and local fields
call alloc_dust_locals

! Creating dimensions in output file
call create_dims

! Defining variables in output files
call define_out_vars

! Create attributes
call create_atts

!! End netCDF definition mode
ncstat=nf90_enddef(c_id)

! Reading coordinates from input netCDF file
ncstat=nf90_get_var(d_id,d_lon_varid,xlon)
NCERR(__LINE__)
ncstat=nf90_get_var(d_id,d_lat_varid,xlat)
NCERR(__LINE__)

! Reading coordinates from input netCDF file for dust
ncstat=nf90_get_var(p_id,p_lon_varid,xlon)
NCERR(__LINE__)
ncstat=nf90_get_var(p_id,p_lat_varid,xlat)
NCERR(__LINE__)

! Reading land use fractions
do ime=1,nmerid
  do ize=1,nzonal
    read(ifn_ldus,*,iostat=ierr)(fland(ize,ime,ilan),ilan=1,nlduse)
    if (ierr/=0) call exit1('*** diagbio : error reading Land Use file')
  end do
end do

! MEGAN pre-processing

! Read MEGAN Emission Factors and LAI
! These are time-independent variables

```

```

call read_megan_eflai

! Calculate MEGAN daily input (temperature and radiation)
! Loop over time
nhday=0
m_day=1
m_dtem=0.0
m_drad=0.0
do itim=1,nhourrun+1

! Date
call reldat(opt%idstart,itim-1,idnow)
call ddate(idnow,jyear,jmon,jday,jhour)

! Reading mandatory data
call read_data

! Date check
call check_date

! Update hour counter
nhday=nhday+1

! Sum up hourly values
m_dtem(:,m_day)=m_dtem(:,m_day)+d_tem2
m_drad(:,m_day)=m_drad(:,m_day)+d_swrd

! If a day is completed compute mean
if (nhday==24.or.itim==nhourrun+1) then
! Finalize mean
m_dtem(:,m_day)=m_dtem(:,m_day)/float(nhday)
m_drad(:,m_day)=m_drad(:,m_day)/float(nhday)
! Force daily average in case last hour is midnight
if (nhday==1) then
m_dtem(:,m_day)=m_dtem(:,m_day-1)
m_drad(:,m_day)=m_drad(:,m_day-1)
endif
! Update counters
m_day=m_day+1
nhday=0
endif

enddo ! itim

! Write coordinates
ncstat=nf90_put_var(c_id,c_lon_varid,xlon)
NCERR(__LINE__)
ncstat=nf90_put_var(c_id,c_lat_varid,xlat)
NCERR(__LINE__)

! Loop on time

m_day=1 ! MEGAN day counter
nhday=0 ! MEGAN hour counter
do itim=1,nhourrun+1

! Date
call reldat(opt%idstart,itim-1,idnow)
call ddate(idnow,jyear,jmon,jday,jhour)
! Date of Jan 1st
call rdate(jyear,1,1,0,id1jan)
! Julian day (Day Of Year)
doy=interdat(id1jan,idnow)/24+1
! Update MEGAN hour counter
nhday=nhday+1

! Reading mandatory data
call read_data

! Date check
call check_date

! Loop on grid points
np=0

```

```

do ime=1,nmerid
  do ize=1,nzonal
    np=np+1

    ! cosine of zenith angle
    czen = cosineza(xlat,xlon,nzonal,nmerid,idnow,jhour,ize,ime)

    w10   = d_w10s(ize,ime)

    ! Let us show we are alive ...
    if(np.eq.opt%nsho) then
      print 888,idnow
888      format(i10,f7.3)
    endif

    ! Parameters for sea salts
    u10s = max(w10,woff)
    xsea = fland(ize,ime,9) ! Be carefull to sea salts over in land water

    ! Parameter for dust
    xdust= p_emis3m(ize,ime)

    ! Biogenic emissions
    call calculate_bioemissions(jmon, u10s, xsea, xdust, ize, ime)

    ! MEGAN Biogenic emissions
    call megan_bioemis(ize,ime,jmon,m_day,czen,doy)

  end do !ize=1,nzonal
end do !ime=1,nmerid

! Writing to output file
call write_data

! Update MEGAN day counter
if (nhday==24.or.itim==nhourrun+1) then
  m_day=m_day+1
  nhday=0
endif

end do !itim=1,nhourrun+1

call dealloc_diagbio_locals
call dealloc_diagbio_globals
call dealloc_dust_locals

ncstat=nf90_close(d_id)
NCERR(__LINE__)
ncstat=nf90_close(c_id)
NCERR(__LINE__)

ncstat=nf90_close(p_id)
NCERR(__LINE__)

!*****

contains

!*****
subroutine read_atts
  ! Read "history" attribute from input file
  ncstat=nf90_inquire_attribute(d_id,NF90_GLOBAL, 'history', len=hin_len)
  NCERR(__LINE__)
  ncstat=nf90_get_att(d_id,NF90_GLOBAL, 'history', history_in)
  NCERR(__LINE__)

  ! Read "history" attribute from input file
  ncstat=nf90_inquire_attribute(p_id,NF90_GLOBAL, 'history', len=hin_len)
  NCERR(__LINE__)
  ncstat=nf90_get_att(p_id,NF90_GLOBAL, 'history', history_in)
  NCERR(__LINE__)

  history_in=history_in(1:hin_len)
end subroutine read_atts

```

```

!*****
subroutine verif_req

#define NOTMAND(string) if (ncstat/=NF90_NOERR) call not_mand(string)

    ncstat=nf90_inq_varid(d_id,'Times', d_times_varid)
    NOTMAND('Times')
    ncstat=nf90_inq_varid(d_id, 'lon',    d_lon_varid)
    NOTMAND('lon')
    ncstat=nf90_inq_varid(d_id, 'lat',    d_lat_varid)
    NOTMAND('lat')
    ncstat=nf90_inq_varid(d_id, 'tem2',   d_tem2_varid)
    NOTMAND('tem2')
    ncstat=nf90_inq_varid(d_id, 'atte',   d_atte_varid)
    NOTMAND('atte')
    ncstat=nf90_inq_varid(d_id, 'usta',   d_usta_varid)
    NOTMAND('usta')
    ncstat=nf90_inq_varid(d_id, 'wsta',   d_wsta_varid)
    NOTMAND('wsta')
    ncstat=nf90_inq_varid(d_id, 'w10s',   d_w10s_varid)
    NOTMAND('w10s')
    ncstat=nf90_inq_varid(d_id, 'soim',   d_soim_varid)
    NOTMAND('soim')
    ! SW radiation for MEGAN
    ncstat=nf90_inq_varid(d_id, 'swrd',   d_swrd_varid)
    NOTMAND('swrd')
    ncstat=nf90_inq_varid(p_id,'Times', p_times_varid)
    NOTMAND('Times')
    ncstat=nf90_inq_varid(p_id, 'lon',    p_lon_varid)
    NOTMAND('lon')
    ncstat=nf90_inq_varid(p_id, 'lat',    p_lat_varid)
    NOTMAND('lat')
    ncstat=nf90_inq_varid(p_id, 'emis3m', p_emis3m_varid)
    NOTMAND('emis3m')

end subroutine verif_req

!*****
subroutine not_mand(vname)
    character*(*) :: vname
    print *
    print *, 'diagbio.F90 : meteo file does not contain'
    print *, 'the mandatory variable ',vname
    call exit1('Exiting')
end subroutine not_mand

!*****
subroutine read_dims

    integer :: we,sn

    ! IDs
    ncstat=nf90_inq_dimid(d_id, 'Time',      d_time_dimid)
    NCERR(__LINE__)
    ncstat=nf90_inq_dimid(d_id, 'DateStrLen', d_date_dimid)
    NCERR(__LINE__)
    ncstat=nf90_inq_dimid(d_id, 'west_east',  d_zonal_dimid)
    NCERR(__LINE__)
    ncstat=nf90_inq_dimid(d_id, 'south_north', d_merid_dimid)
    NCERR(__LINE__)
    ncstat=nf90_inq_dimid(d_id, 'bottom_top', d_levels_dimid)
    NCERR(__LINE__)
    ncstat=nf90_inq_dimid(p_id, 'Time',      p_time_dimid)
    NCERR(__LINE__)
    ncstat=nf90_inq_dimid(p_id, 'DateStrLen', p_date_dimid)
    NCERR(__LINE__)
    ncstat=nf90_inq_dimid(p_id, 'west_east',  p_zonal_dimid)
    NCERR(__LINE__)
    ncstat=nf90_inq_dimid(p_id, 'south_north', p_merid_dimid)
    NCERR(__LINE__)

    ! lengths
    ! global variables nzonal and nmerid, local variable nlevels

```

```

! are obtained from input file header
ncstat=nf90_inquire_dimension(d_id, d_time_dimid, len=d_times)
NCERR(__LINE__)
ncstat=nf90_inquire_dimension(d_id, d_date_dimid, len=d1)
NCERR(__LINE__)
if (d1/=dlen) call exit1('diagbio : date format error in input file')
ncstat=nf90_inquire_dimension(d_id, d_zonal_dimid, len=we)
NCERR(__LINE__)
if (we/=nzonal) call exit1('diagbio : WE dimension error in input file')
ncstat=nf90_inquire_dimension(d_id, d_merid_dimid, len=sn)
NCERR(__LINE__)
if (we/=nzonal) call exit1('diagbio : SN dimension error in input file')
ncstat=nf90_inquire_dimension(d_id, d_levels_dimid, len=nlevels)
NCERR(__LINE__)

ncstat=nf90_inquire_dimension(p_id, p_time_dimid, len=p_times)
NCERR(__LINE__)
ncstat=nf90_inquire_dimension(p_id, p_date_dimid, len=d1)
NCERR(__LINE__)
if (d1/=dlen) call exit1('diagbio : date format error in input file')
ncstat=nf90_inquire_dimension(p_id, p_zonal_dimid, len=we)
NCERR(__LINE__)
if (we/=nzonal) call exit1('diagbio : WE dimension error in input file')
ncstat=nf90_inquire_dimension(p_id, p_merid_dimid, len=sn)
NCERR(__LINE__)
if (we/=nzonal) call exit1('diagbio : SN dimension error in input file')

```

```

end subroutine read_dims

```

```

!*****

```

```

subroutine alloc_diagbio_locals

```

```

! allocate memory for input fields
allocate(d_tem2(nzonal,nmerid))
allocate(d_atte(nzonal,nmerid))
allocate(d_usta(nzonal,nmerid))
allocate(d_w10s(nzonal,nmerid))
allocate(d_soim(nzonal,nmerid))
allocate(d_swr(nzonal,nmerid)) ! SW radiation for MEGAN
allocate(m_ef(nbiomgn,nzonal,nmerid))
allocate(m_lai(12,nzonal,nmerid))
allocate(m_dtem(nzonal,nmerid,ndays))
allocate(m_drad(nzonal,nmerid,ndays))
! allocate memory for local fields
allocate(xlon ( nzonal,nmerid))
allocate(xlat ( nzonal,nmerid))
allocate(fland( nzonal,nmerid,nlduse))

```

```

end subroutine alloc_diagbio_locals

```

```

!*****

```

```

subroutine dealloc_diagbio_locals

```

```

! deallocate memory for input fields
deallocate(d_tem2)
deallocate(d_atte)
deallocate(d_usta)
deallocate(d_w10s)
deallocate(d_soim)
deallocate(d_swr) ! SW radiation for MEGAN
deallocate(m_ef)
deallocate(m_lai)
deallocate(m_dtem)
deallocate(m_drad)

! deallocate memory for local fields
deallocate(xlon )
deallocate(xlat )
deallocate(fland)

```

```

end subroutine dealloc_diagbio_locals

```

```

!*****

```

```

subroutine alloc_dust_locals

    ! allocate memory for input fields
    allocate(p_emis3m(nzonal,nmerid))

end subroutine alloc_dust_locals

!*****
subroutine dealloc_dust_locals

    ! deallocate memory for input fields
    deallocate(p_emis3m)

end subroutine dealloc_dust_locals

!*****
subroutine create_dims

    ncstat=nf90_def_dim(c_id,'Time',          NF90_UNLIMITED,c_time_dimid)
    NCERR(__LINE__)
    ncstat=nf90_def_dim(c_id,'DateStrLen',    dlen,          c_date_dimid)
    NCERR(__LINE__)
    ncstat=nf90_def_dim(c_id,'west_east',     nzonal,         c_zonal_dimid)
    NCERR(__LINE__)
    ncstat=nf90_def_dim(c_id,'south_north',   nmerid,         c_merid_dimid)
    NCERR(__LINE__)
    ncstat=nf90_def_dim(c_id,'biospecies',    nemisb,         c_bio_dimid)
    NCERR(__LINE__)

end subroutine create_dims

!*****
subroutine define_out_vars

    ! Times
    ncstat=nf90_def_var(          &
        c_id,                    &
        'Times',                  &
        NFCHAR,                   &
        (/c_date_dimid,c_time_dimid/), &
        c_times_varid)
    NCERR(__LINE__)

    ! Longitude, latitude
    ncstat=nf90_def_var(          &
        c_id,                    &
        'lon',                    &
        NF90_FLOAT,               &
        (/c_zonal_dimid,c_merid_dimid/), &
        c_lon_varid)
    NCERR(__LINE__)
    ncstat=nf90_def_var(          &
        c_id,                    &
        'lat',                    &
        NF90_FLOAT,               &
        (/c_zonal_dimid,c_merid_dimid/), &
        c_lat_varid)
    NCERR(__LINE__)
    ! Biom
    ncstat=nf90_def_var(          &
        c_id,                    &
        'emisb',                  &
        NFLOAT,                   &
        (/c_bio_dimid,c_zonal_dimid,c_merid_dimid,c_time_dimid/), &
        c_biom_varid)
    NCERR(__LINE__)

end subroutine define_out_vars

!*****
subroutine create_atts

    ncstat=nf90_put_att(c_id,NF90_GLOBAL,'Title',title)
    NCERR(__LINE__)

```



```

ncstat=nf90_put_att(c_id,NF90_GLOBAL,'Sub-title',subtitle)
NCERR(__LINE__)
ncstat=nf90_put_att(c_id,NF90_GLOBAL,'Generating_process',generator)
NCERR(__LINE__)
ncstat=nf90_put_att(c_id,NF90_GLOBAL,'Conventions',conventions)
NCERR(__LINE__)
ncstat=nf90_put_att(c_id,NF90_GLOBAL,'Domain',domain)
NCERR(__LINE__)

#if defined(IFORT)

history = &
'File ' // &
cwd(1:len_trim(cwd)) // ' '//fnoBIO(1:len_trim(fnoBIO)) // &
' was generated on ' // &
systime(1:len_trim(systime)) // &
' by ' // &
usrname(1:len_trim(usrname)) // &
' on ' // &
hname(1:len_trim(hname)) // &
' from input file ' // &
cwd(1:len_trim(cwd))// ' '//fniDEMISSIONS(1:len_trim(fniDEMISSIONS)) // &
' from input file ' // &
cwd(1:len_trim(cwd))// ' '//fniMETEO(1:len_trim(fniMETEO)) //'\n'C
history = history(1:len_trim(history)-1) // history_in(1:len_trim(history_in)-1)

#elif (defined(G95)+defined(PGI))

history = &
'File ' // &
cwd(1:len_trim(cwd)) // ' '//fnoBIO(1:len_trim(fnoBIO)) // &
' was generated on ' // &
systime(1:len_trim(systime)) // &
' by ' // &
usrname(1:len_trim(usrname)) // &
' on ' // &
hname(1:len_trim(hname)) // &
' from input file ' // &
cwd(1:len_trim(cwd))// ' '//fniDEMISSIONS(1:len_trim(fniDEMISSIONS)) // &
' from input file ' // &
cwd(1:len_trim(cwd))// ' '//fniMETEO(1:len_trim(fniMETEO)) // &
history = history(1:len_trim(history)-1) // history_in(1:len_trim(history_in)-1)

#else

history='unknown'

#endif

ncstat=nf90_put_att(c_id,NF90_GLOBAL,'history',history(1:len_trim(history)))
NCERR(__LINE__)

end subroutine create_atts

!*****
subroutine read_data
implicit none

! Times
ncstat=nf90_get_var(d_id,d_times_varid,datebuf,(/1,itim/),(/dlen,1/))
NCERR(__LINE__)

ncstat=nf90_get_var(p_id,p_times_varid,datebuf,(/1,itim/),(/dlen,1/))
NCERR(__LINE__)

!! 2D variables
allocate(d_stvec(3))
allocate(d_cntvec(3))
allocate(p_stvec(3))
allocate(p_cntvec(3))
d_stvec=(/1,1,itim/)
d_cntvec=(/nzonal,nmerid,1/)
p_stvec=(/1,1,itim/)
p_cntvec=(/nzonal,nmerid,1/)

```

```

ncstat=nf90_get_var(d_id, d_tem2_varid, d_tem2, d_stvec,d_cntvec)
NCERR(__LINE__)
ncstat=nf90_get_var(d_id, d_atte_varid, d_atte, d_stvec,d_cntvec)
NCERR(__LINE__)
ncstat=nf90_get_var(d_id, d_usta_varid, d_usta, d_stvec,d_cntvec)
NCERR(__LINE__)
ncstat=nf90_get_var(d_id, d_wsta_varid, d_wsta, d_stvec,d_cntvec)
NCERR(__LINE__)
ncstat=nf90_get_var(d_id, d_w10s_varid, d_w10s, d_stvec,d_cntvec)
NCERR(__LINE__)
ncstat=nf90_get_var(d_id, d_soim_varid, d_soim, d_stvec,d_cntvec)
NCERR(__LINE__)
ncstat=nf90_get_var(d_id, d_swrdr_varid, d_swrdr, d_stvec,d_cntvec)
NCERR(__LINE__)
ncstat=nf90_get_var(p_id, p_emis3m_varid, p_emis3m, p_stvec,p_cntvec)
NCERR(__LINE__)

deallocate(d_stvec)
deallocate(d_cntvec)
deallocate(p_stvec)
deallocate(p_cntvec)

end subroutine read_data

!*****
subroutine check_date
  implicit none

  integer :: idc          ! current date,from netCDF input file
  integer :: mm5date2numeric ! function to transform MM5 time into CHIMERE time

  idc=mm5date2numeric(datebuf)
  if (idc/=idnow) then
    print *, '*** diagbio : Date Problem with Meteo File: '
    print *, '*** Expected date: ',idnow,' File date: ',idc
    call exit1('Exiting')
  endif

end subroutine check_date

!*****
subroutine write_data

  ncstat=nf90_put_var(c_id,c_times_varid,datebuf,(/1,itim/),(/dlen,1/))
  NCERR(__LINE__)
  ncstat=nf90_put_var(c_id, c_biom_varid, c_biom, &
    start=(/1, 1, 1, itim/), &
    count=(/nemisb,nzonal,nmerid,1 /) )
  NCERR(__LINE__)

  !write(ifn_testemi)idnow,(((c_biom(ibio,izo,ime),izo=1,nzonal),ime=1,nmerid),ibio=1,nemisb)

end subroutine write_data

!*****
subroutine read_megan_eflai

  ! Local variables
  integer :: ief,imon
  character(len=5) :: laivar

  ! Open netCDF file
  ncstat=nf90_open(fniMGNEF,NF90_NOWRITE,m_id) ; NCERR(__LINE__)

  ! Read variables IDs
  ncstat=nf90_inq_varid(m_id,'ISOP',m_ef_varid(1)) ; NCERR(__LINE__)
  ncstat=nf90_inq_varid(m_id,'APIN',m_ef_varid(2)) ; NCERR(__LINE__)
  ncstat=nf90_inq_varid(m_id,'BPIN',m_ef_varid(3)) ; NCERR(__LINE__)
  ncstat=nf90_inq_varid(m_id,'LIMO',m_ef_varid(4)) ; NCERR(__LINE__)
  ncstat=nf90_inq_varid(m_id,'OCIM',m_ef_varid(5)) ; NCERR(__LINE__)
  ncstat=nf90_inq_varid(m_id,'TCAR',m_ef_varid(6)) ; NCERR(__LINE__)
  ncstat=nf90_inq_varid(m_id,'SABI',m_ef_varid(7)) ; NCERR(__LINE__)
  ncstat=nf90_inq_varid(m_id,'MYRC',m_ef_varid(8)) ; NCERR(__LINE__)

```

```

ncstat=nf90_inq_varid(m_id, 'NO',m_ef_varid(9)) ; NCERR(__LINE__)
do imon=1,12
  if (imon<10) then
    write(laivar,('LAI",I1')) imon
  else
    write(laivar,('LAI",I2')) imon
  end if
  ncstat=nf90_inq_varid(m_id,laivar,m_lai_varid(imon)) ; NCERR(__LINE__)
enddo

! Read variables
do ief=1,nbiomgn
  ncstat=nf90_get_var(m_id,m_ef_varid(ief),m_ef(ief,:,:),&
    (/1,1/),(/nzonal,nmerid/))
  NCERR(__LINE__)
enddo
do imon=1,12
  ncstat=nf90_get_var(m_id,m_lai_varid(imon),m_lai(imon,:,:),&
    (/1,1,imon/),(/nzonal,nmerid,1/))
  NCERR(__LINE__)
enddo

! Close netCDF file
ncstat=nf90_close(m_id) ; NCERR(__LINE__)

end subroutine read_megan_eflai

!*****

end program diagbio

```

diagbio_science.F90

```
module diagbio_science

  use diagbio_common
  use chimere_consts
  use chimere_params

  ! Physical and mathematical constants specific to diagbio
  real,parameter :: woff = 0.5 ! Wind offset to smooth Richardson numbers (m/s)

contains

!*****
  subroutine calculate_bioemissions(imon,u10,xsea,xdust,izo,ime)

    ! Calculates biogenic emission (isoprene terpene and NO)
    ! NEMISB IS ASSUMED TO BE 31
    ! NBIOP ASSUMED TO BE = 16

    implicit none

    ! subroutine arguments

    integer :: imon
    real :: u10
    real :: xsea
    real :: xdust
    integer :: izo,ime

    ! parameters
    ! Emissions constants
    real,parameter :: c1 = 95000.0/8.314
    real,parameter :: c2 = 230000.0/8.314
    real,parameter :: c3 = 0.09
    real,parameter :: ts = 303.0
    real,parameter :: tm = 314.0

    ! local variable
    real,allocatable,dimension(:) :: bioem
    real :: salt,uthres

    ! Check point
    if(nemisb.ne.31) then
      call exit1('*** ERROR: NEMISB MUST BE = 31 IN CALLING PROG')
    endif

    allocate(bioem(nemisb))
    bioem = 0

    ! Sea salt emissions

    uthres=min(30.,u10)
    salt=xsea*2.75e-14*((uthres)**3.41)*6.02e23/58.5

    bioem(9)=salt*0.25
    bioem(10)=salt*0.79*0.25 ! Na
    bioem(11)=salt*0.91*0.25 ! Cl
    bioem(12)=salt*0.05*0.25 ! Sea SO4
    bioem(13)=salt*0.75*3.25 ! Aerosol marine water emission
    bioem(14) = bioem(14) + 0.00001834*0.33*xdust !Pb_coa
    bioem(15) = bioem(15) + 0.00001834*0.67*xdust !Pb_fin
    bioem(16) = bioem(16) + 0.00000067*0.33*xdust !Cd_coa
    bioem(17) = bioem(17) + 0.00000067*0.67*xdust !Cd_fin
    bioem(18) = bioem(18) + 0.00001575*0.33*xdust !As_coa
    bioem(19) = bioem(19) + 0.00001575*0.67*xdust !As_fin
    bioem(20) = bioem(20) + 0.00004940*0.33*xdust !Ni_coa
    bioem(21) = bioem(21) + 0.00004940*0.67*xdust !Ni_fin
    bioem(22) = bioem(22) + 0.00004039*0.33*xdust !Cr_coa
    bioem(23) = bioem(23) + 0.00004039*0.67*xdust !Cr_fin
    bioem(24) = bioem(24) + 0.00003888*0.33*xdust !Cu_coa
    bioem(25) = bioem(25) + 0.00003888*0.67*xdust !Cu_fin
    bioem(26) = bioem(26) + 0.00009785*0.33*xdust !Zn_coa
    bioem(27) = bioem(27) + 0.00009785*0.67*xdust !Zn_fin

  end subroutine

end module
```

```

    bioem(28) = bioem(28) + 0.00000061*0.33*xdust      !Se_coa
    bioem(29) = bioem(29) + 0.00000061*0.67*xdust      !Se_fin
    bioem(30) = bioem(30) + 0.0000006*0.33*xdust      !Hg_coa
    bioem(31) = bioem(31) + 0.0000006*0.67*xdust      !Hg_fin

    c_biom(:,izo,ime) = bioem

end subroutine calculate_bioemissions

end module diagbio_science

```

Tabla A.1. Cambios secundarios en el código de CHIMERE

Fichero	Cambio
AEROSOL.hmet	Introducir nuevas especies de metales
OUTPUT_SPECIES.hmet	Introducir nuevas especies de metales
ANTHROPIC.hmet	Introducir nuevas especies de metales
BIOGENIC.univ	Introducir nuevas especies de metales
chimere-init.sh	Invertir orden entre las líneas 227-228 y 291-292
chimere-step1.sh	Invertir orden entre el bloque de polvo y el de emisiones biogénicas
chimere-run1.sh	Invertir orden entre las líneas 102-103
diagbio_common.F90	Introducir nueva variable p_emis3m
diagdust_common.F90	Introducir nueva variable fniDEMISSIONS
readhour.F90	Invertir orden entre el bloque de polvo y el de emisiones biogénicas

ANTIGUO FICHERO MAKEPRI					NUEVO FICHERO MAKEPRI				
CADMIUM	CADMIUM	1	0.15E-6	1.6	Cd_coa	Cd_coa	1	4.00E-6	1.1
LEAD	LEAD	1	0.15E-6	1.6	Cd_fin	Cd_fin	1	0.14E-6	2.1
CHROME	CHROME	1	0.15E-6	1.6	Pb_coa	Pb_coa	1	4.00E-6	1.1
COPPER	COPPER	1	0.15E-6	1.6	Pb_fin	Pb_fin	1	0.14E-6	2.1
ARSENIC	ARSENIC	1	0.15E-6	1.6	Cr_coa	Cr_coa	1	4.00E-6	1.1
NICKEL	NICKEL	1	0.15E-6	1.6	Cr_fin	Cr_fin	1	0.40E-6	0.4
SELEN	SELEN	1	0.15E-6	1.6	Cu_coa	Cu_coa	1	4.00E-6	1.1
ZINC	ZINC	1	0.15E-6	1.6	Cu_fin	Cu_fin	1	0.70E-6	2.2
					As_coa	As_coa	1	4.00E-6	1.1
					As_fin	As_fin	1	0.14E-6	2.1
					Ni_coa	Ni_coa	1	4.00E-6	1.1
					Ni_fin	Ni_fin	1	0.40E-6	0.4
					Se_coa	Se_coa	1	4.00E-6	1.1
					Se_fin	Se_fin	1	0.40E-6	0.4
					Zn_coa	Zn_coa	1	4.00E-6	1.1
					Zn_fin	Zn_fin	1	0.40E-6	0.4

ANTIGUO FICHERO PRIMARY PARA 6 INTERVALOS						
	Intervalo 1	Intervalo 2	Intervalo 3	Intervalo 4	Intervalo 5	Intervalo 6
PPM_big	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.2484122E-03	0.9997516E+00
PPM_coa	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.4084090E-06	0.9999996E+00	0.000000E+00
PPM_fin	0.1380479E-01	0.7585890E+00	0.2274968E+00	0.1093851E-03	0.1507533E-10	0.000000E+00
CADMIUM	0.2100336E-02	0.5325061E+00	0.4641964E+00	0.1197129E-02	0.1075758E-08	0.000000E+00
LEAD	0.2100336E-02	0.5325061E+00	0.4641964E+00	0.1197129E-02	0.1075758E-08	0.000000E+00
CHROME	0.2100336E-02	0.5325061E+00	0.4641964E+00	0.1197129E-02	0.1075758E-08	0.000000E+00
COPPER	0.2100336E-02	0.5325061E+00	0.4641964E+00	0.1197129E-02	0.1075758E-08	0.000000E+00
ARSENIC	0.2100336E-02	0.5325061E+00	0.4641964E+00	0.1197129E-02	0.1075758E-08	0.000000E+00
NICKEL	0.2100336E-02	0.5325061E+00	0.4641964E+00	0.1197129E-02	0.1075758E-08	0.000000E+00
SELEN	0.2100336E-02	0.5325061E+00	0.4641964E+00	0.1197129E-02	0.1075758E-08	0.000000E+00
ZINC	0.2100336E-02	0.5325061E+00	0.4641964E+00	0.1197129E-02	0.1075758E-08	0.000000E+00

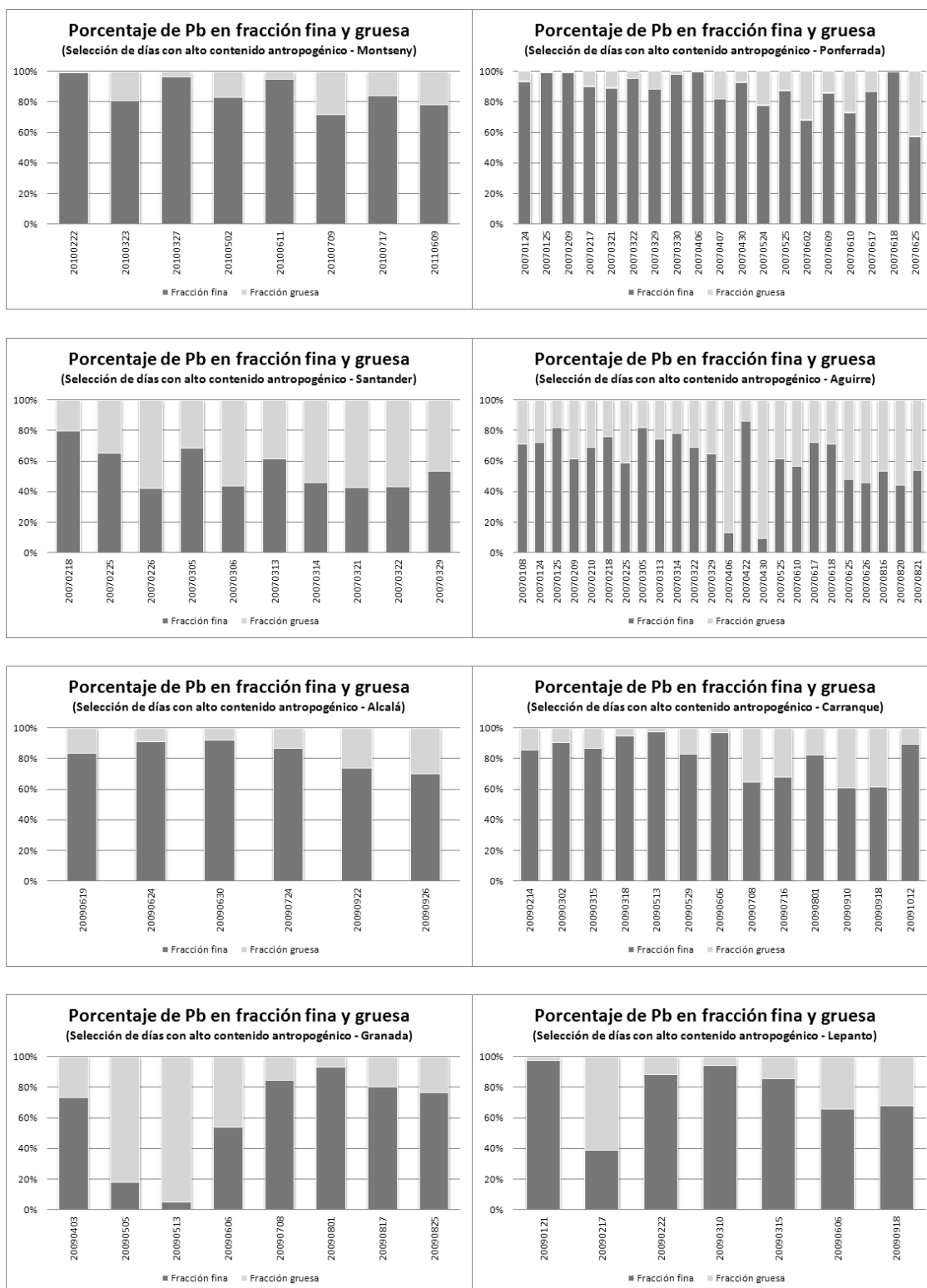
NUEVO FICHERO PRIMARY PARA 6 INTERVALOS						
	Intervalo 1	Intervalo 2	Intervalo 3	Intervalo 4	Intervalo 5	Intervalo 6
PPM_big	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.2484122E-03	0.9997516E+00
PPM_coa	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.4084090E-06	0.9999996E+00	0.000000E+00
PPM_fin	0.1380479E-01	0.7585890E+00	0.2274968E+00	0.1093851E-03	0.1507533E-10	0.000000E+00
Cd_coa	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.4084090E-06	0.9999996E+00	0.000000E+00
Cd_fin	0.4251475E-01	0.5162449E+00	0.4193623E+00	0.2182683E-01	0.5117560E-04	0.4372781E-08
Pb_coa	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.4084090E-06	0.9999996E+00	0.000000E+00
Pb_fin	0.4251475E-01	0.5162449E+00	0.4193623E+00	0.2182683E-01	0.5117560E-04	0.4372781E-08
Cr_coa	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.4084090E-06	0.9999996E+00	0.000000E+00
Cr_fin	0.5536001E-02	0.1469158E+00	0.5344319E+00	0.2903658E+00	0.2252912E-01	0.2213426E-03
Cu_coa	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.4084090E-06	0.9999996E+00	0.000000E+00
Cu_fin	0.1259756E-03	0.2846147E-01	0.4142676E+00	0.5039358E+00	0.5283722E-01	0.3719797E-03
As_coa	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.4084090E-06	0.9999996E+00	0.000000E+00
As_fin	0.4251475E-01	0.5162449E+00	0.4193623E+00	0.2182683E-01	0.5117560E-04	0.4372781E-08
Ni_coa	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.4084090E-06	0.9999996E+00	0.000000E+00
Ni_fin	0.5536001E-02	0.1469158E+00	0.5344319E+00	0.2903658E+00	0.2252912E-01	0.2213426E-03
Se_coa	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.4084090E-06	0.9999996E+00	0.000000E+00
Se_fin	0.5536001E-02	0.1469158E+00	0.5344319E+00	0.2903658E+00	0.2252912E-01	0.2213426E-03
Zn_coa	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	0.4084090E-06	0.9999996E+00	0.000000E+00
Zn_fin	0.5536001E-02	0.1469158E+00	0.5344319E+00	0.2903658E+00	0.2252912E-01	0.2213426E-03

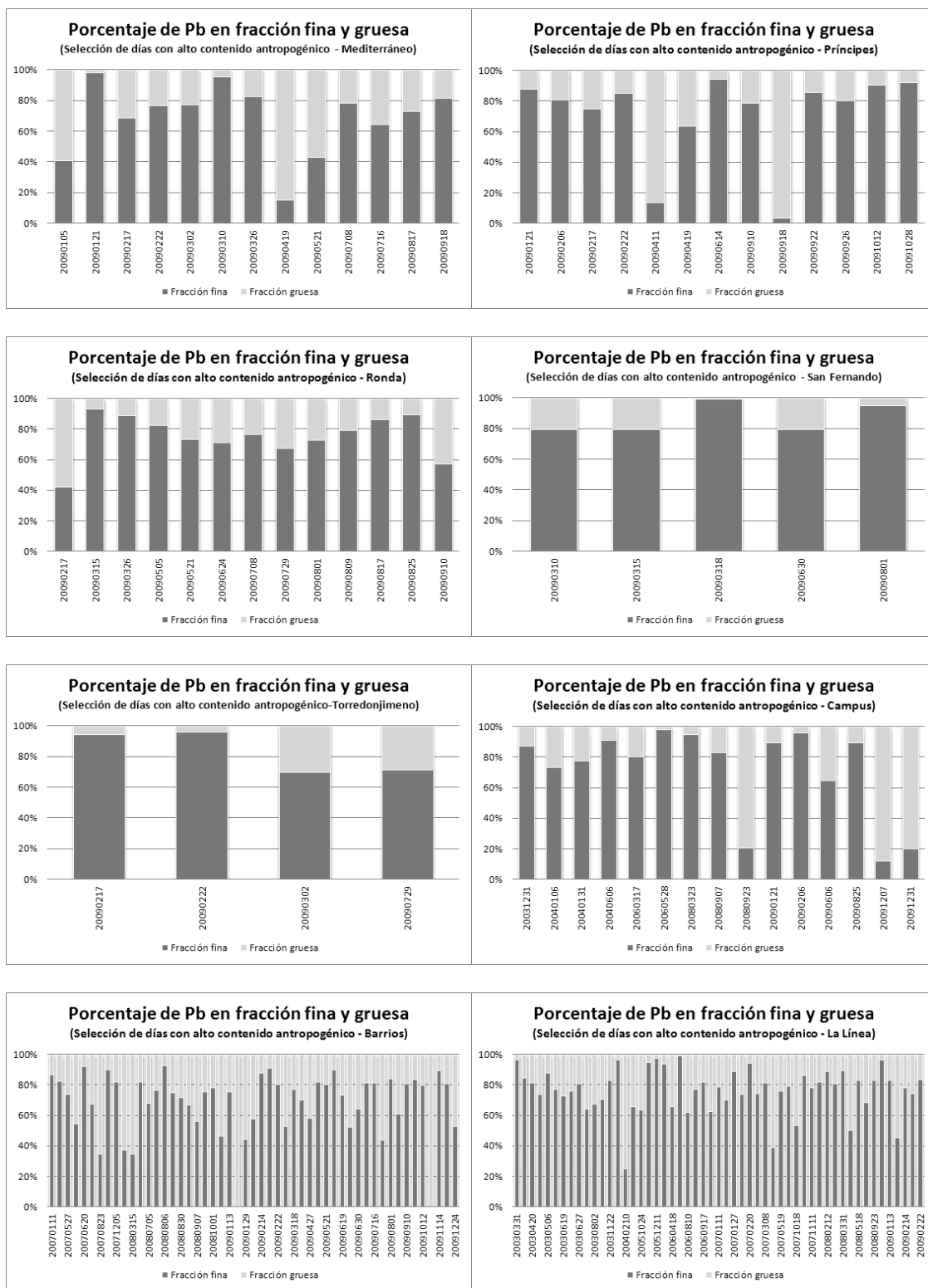
NOTA 1: Los cambios realizados en los programas están señalados en azul.

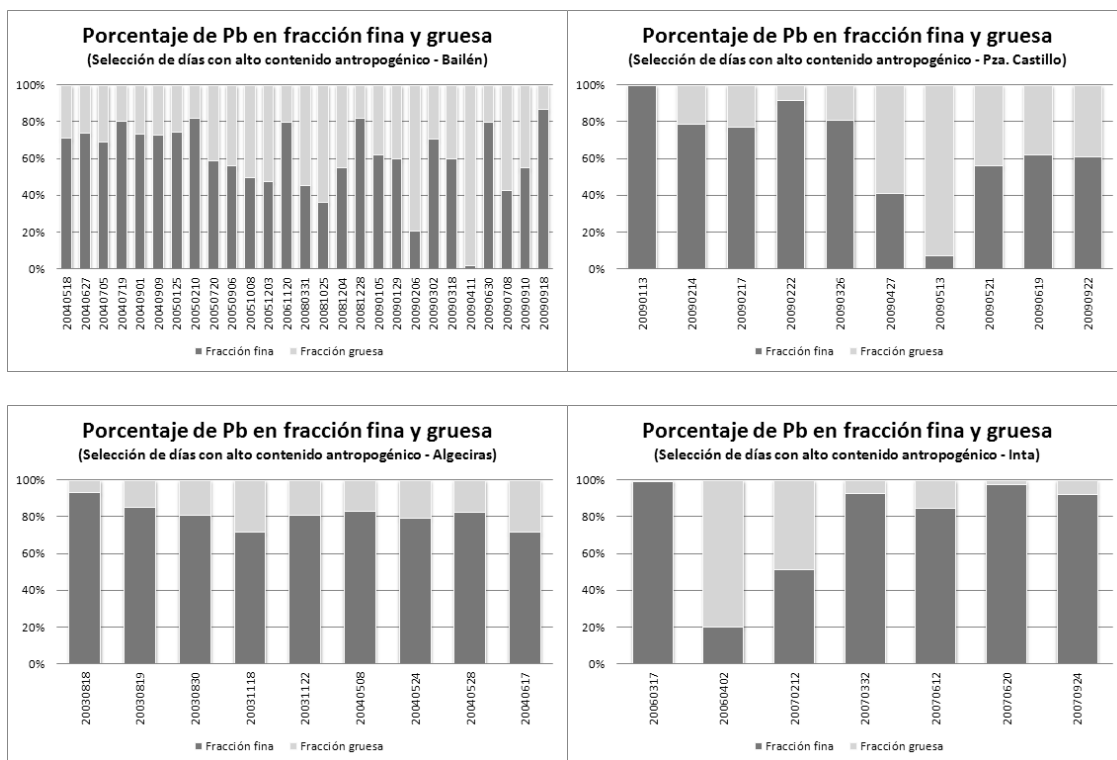
NOTA 2: En el resto de la Tesis, LEAD, CADMIUM, ARSENIC, NICKEL, COPPER, CHROME, ZINC y SELEN, serán denominados como Pb, Cd, As, Ni, Cu, Cr, Zn y Se. Del mismo modo, Pb_coa, Pb_fin, Cd_coa, Cd_fin, As_coa, As_fin, Ni_coa, Ni_fin, Cu_coa, Cu_fin, Cr_coa, Cr_fin, Zn_coa, Zn_fin, Se_coa y Se_fin, serán denominados como Pb_F, Pb_G, Cd_F, Cd_G, As_F, As_G, Ni_F, Ni_G, Cu_F, Cu_G, Cr_F, Cr_G, Zn_F, Zn_G, Se_F y Se_G respectivamente.

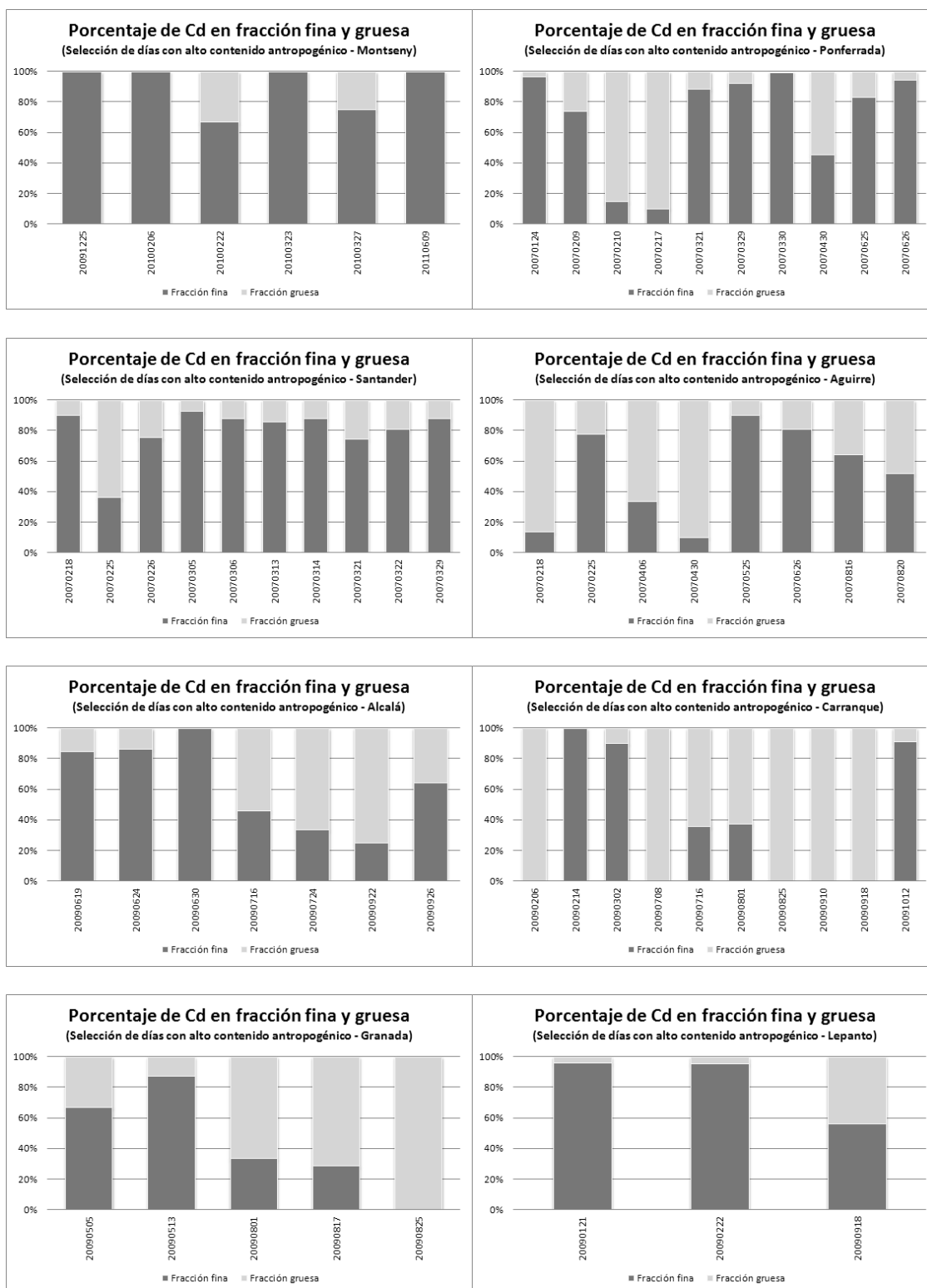
ANEXO B

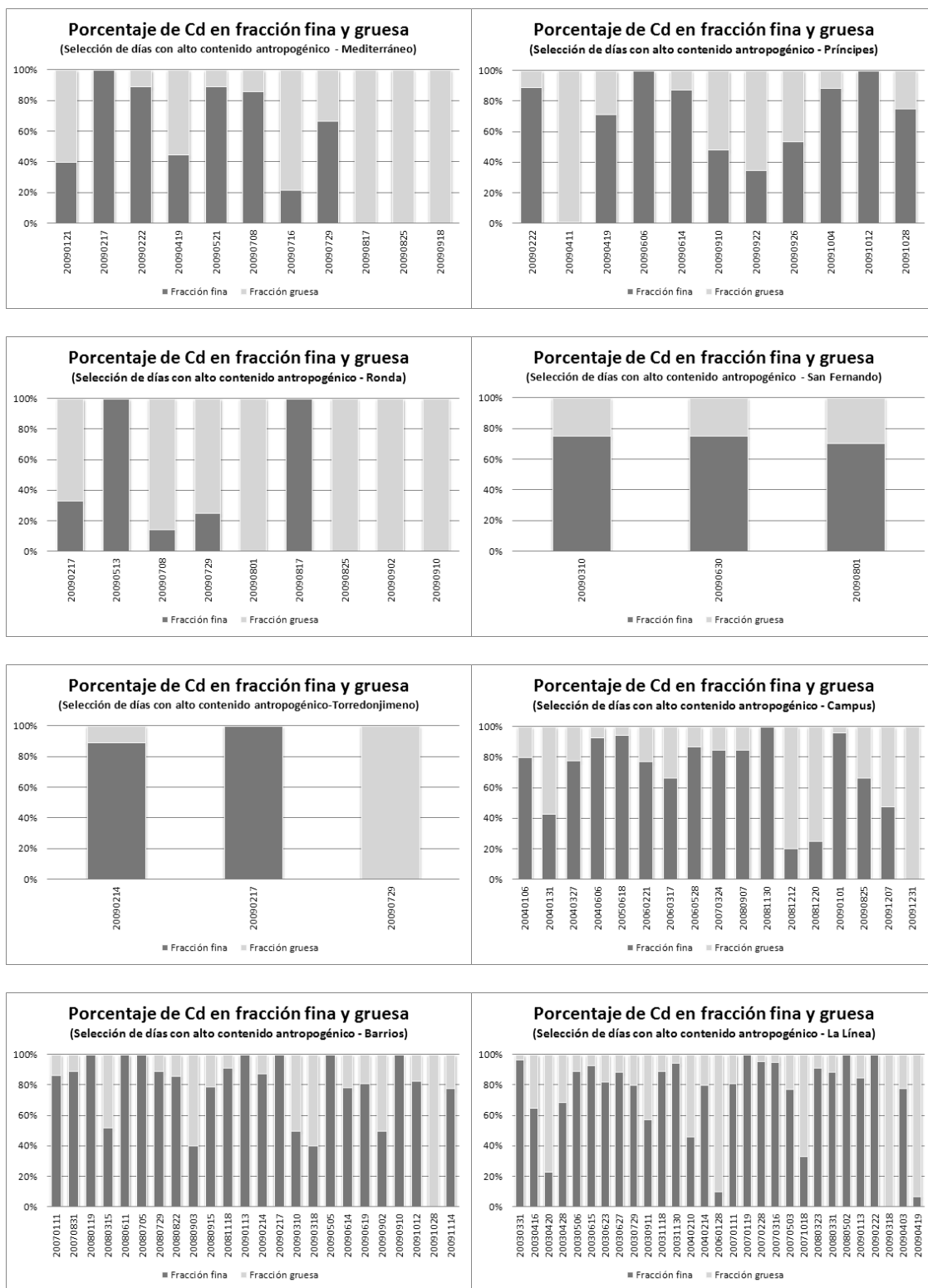
Porcentajes de fracción fina y fracción gruesa

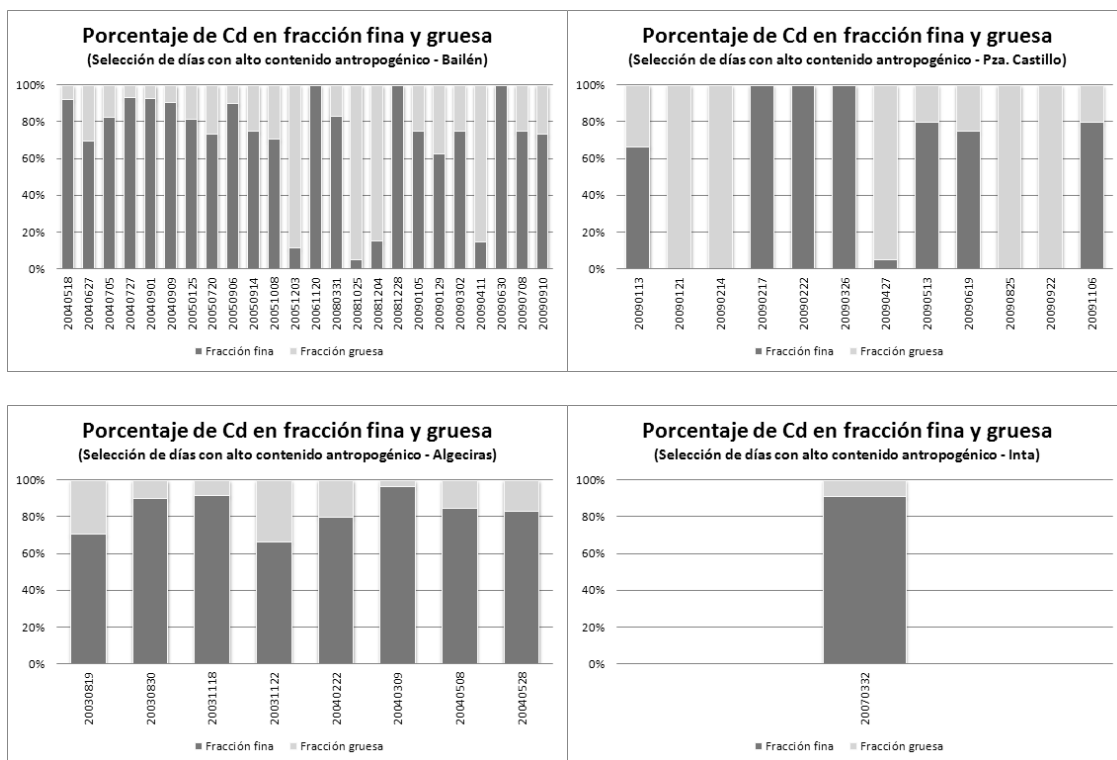


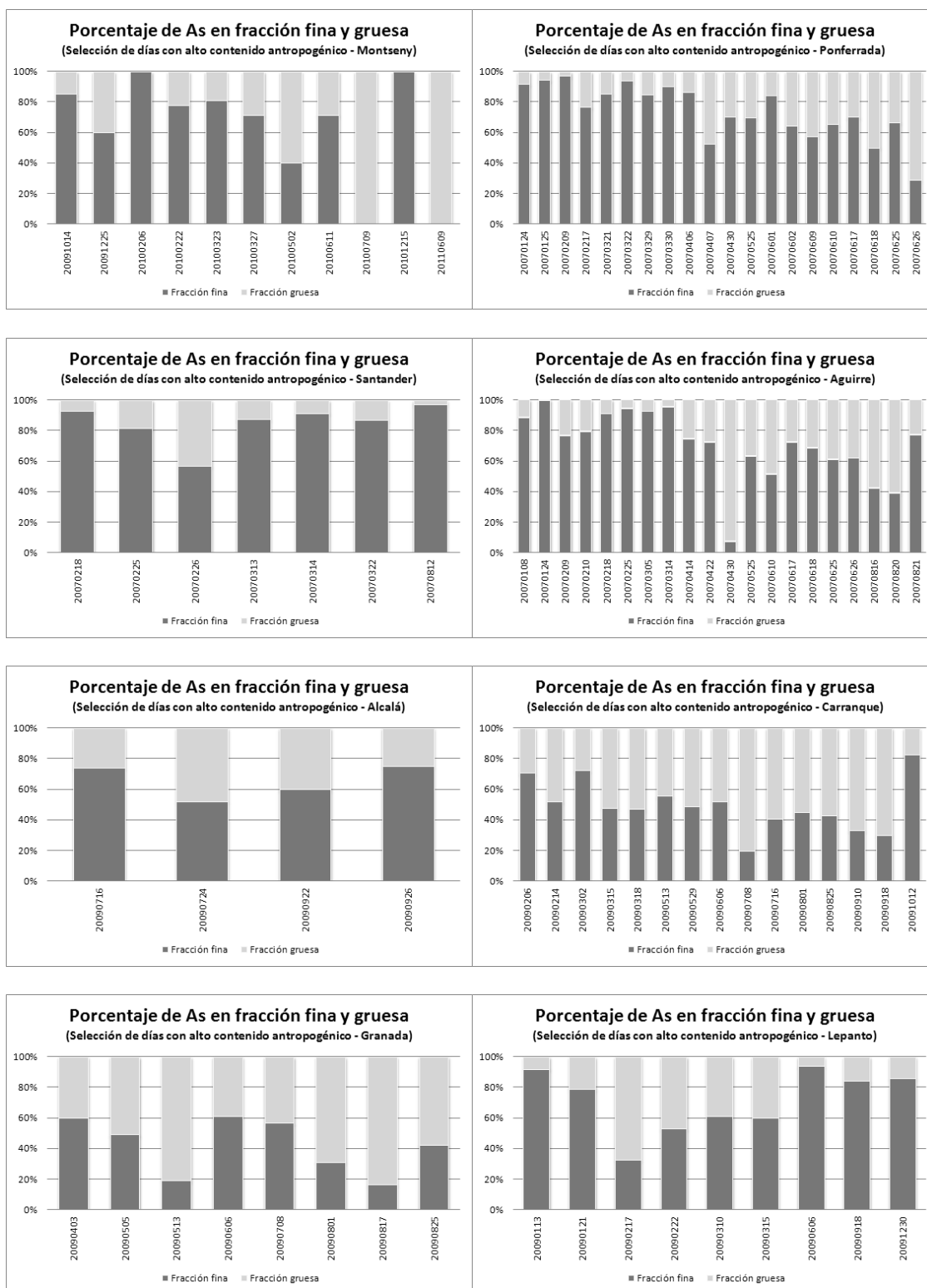


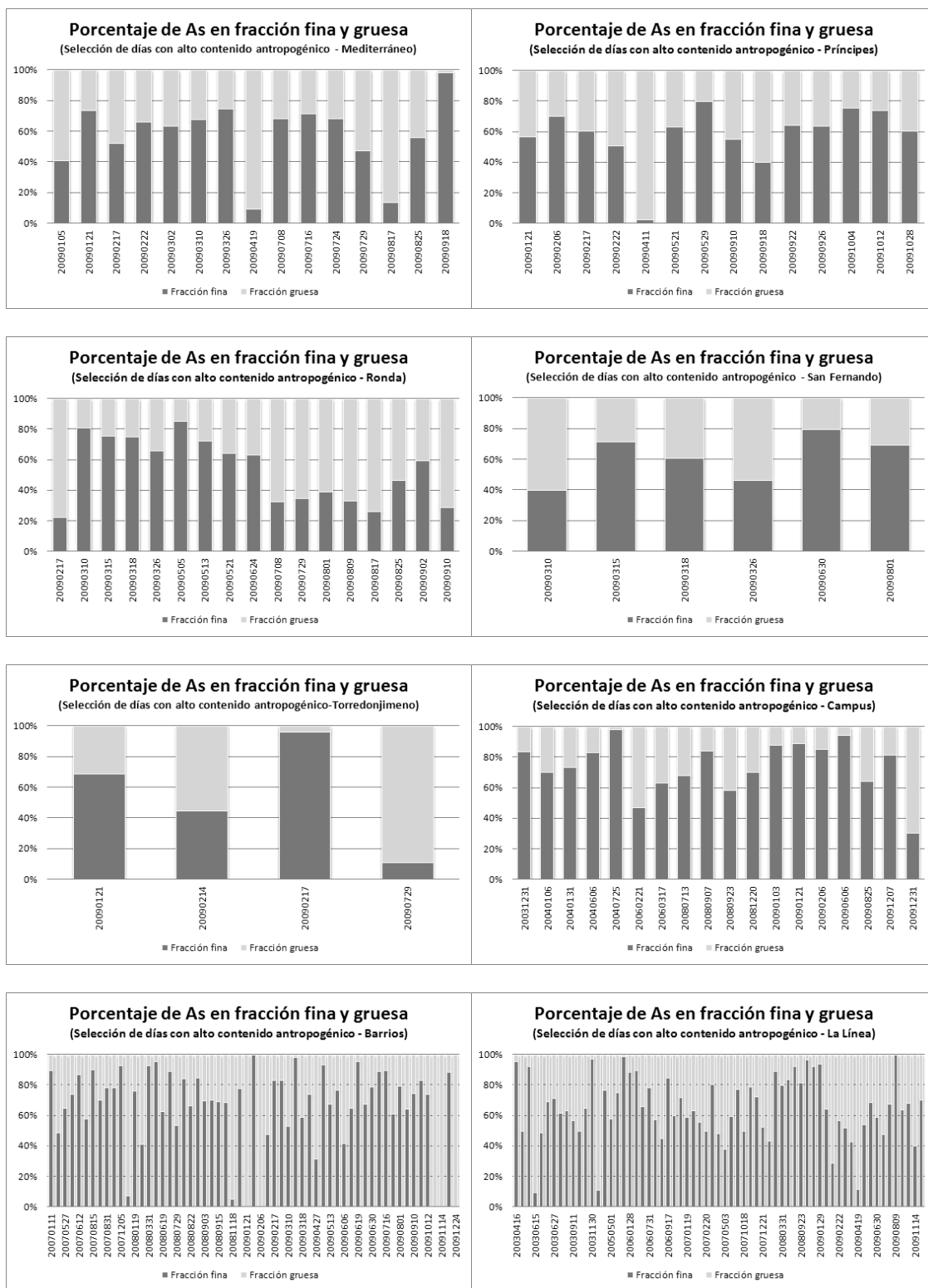


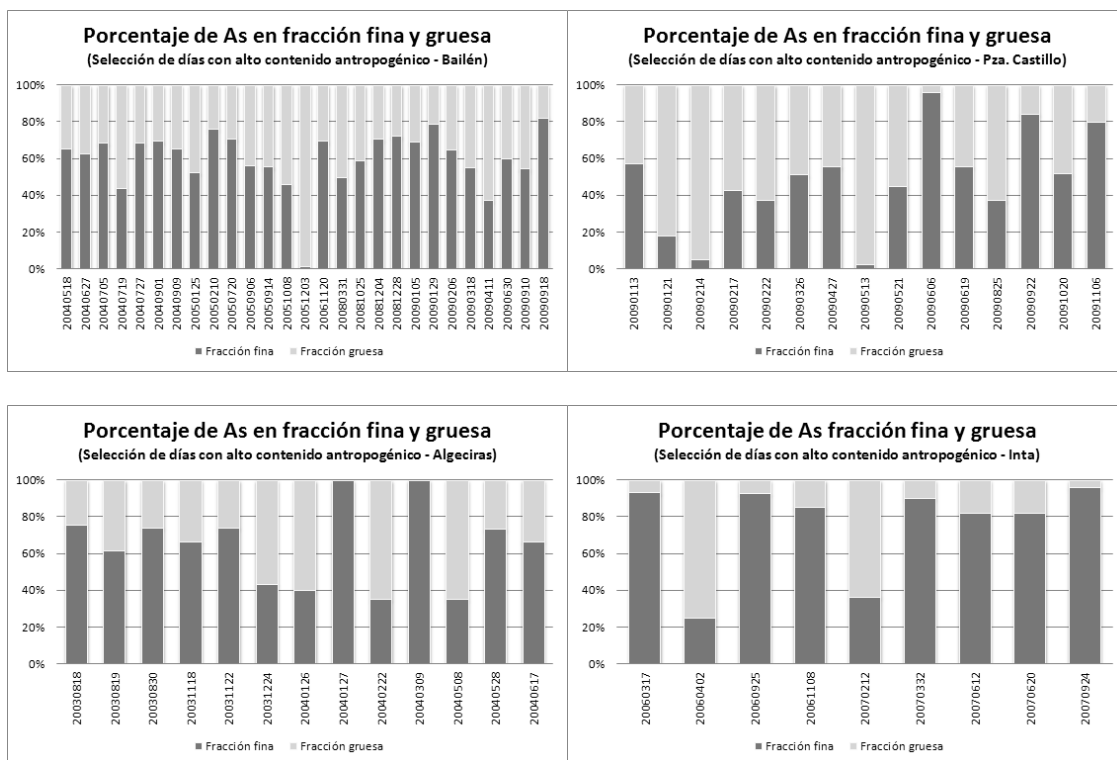


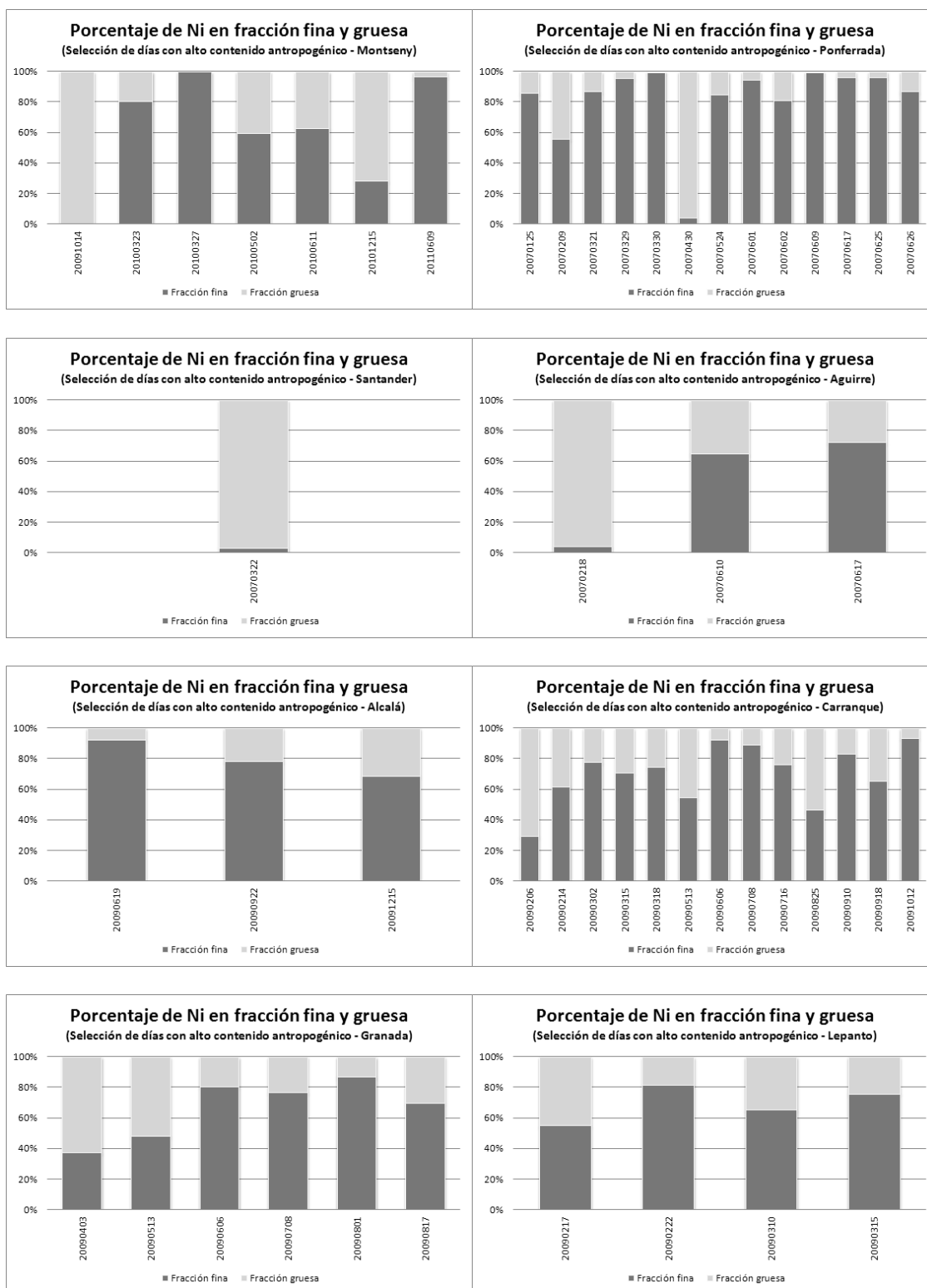


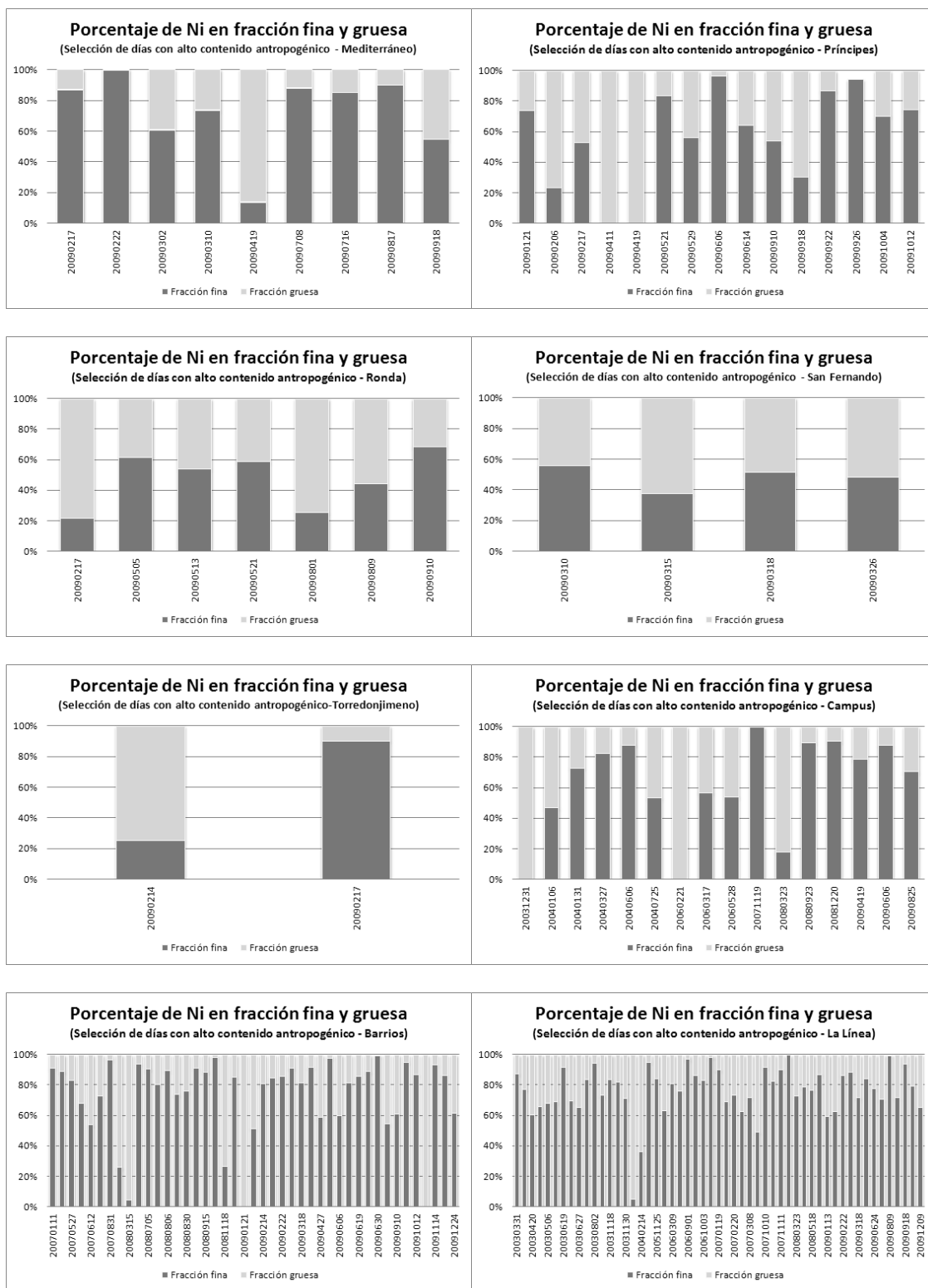


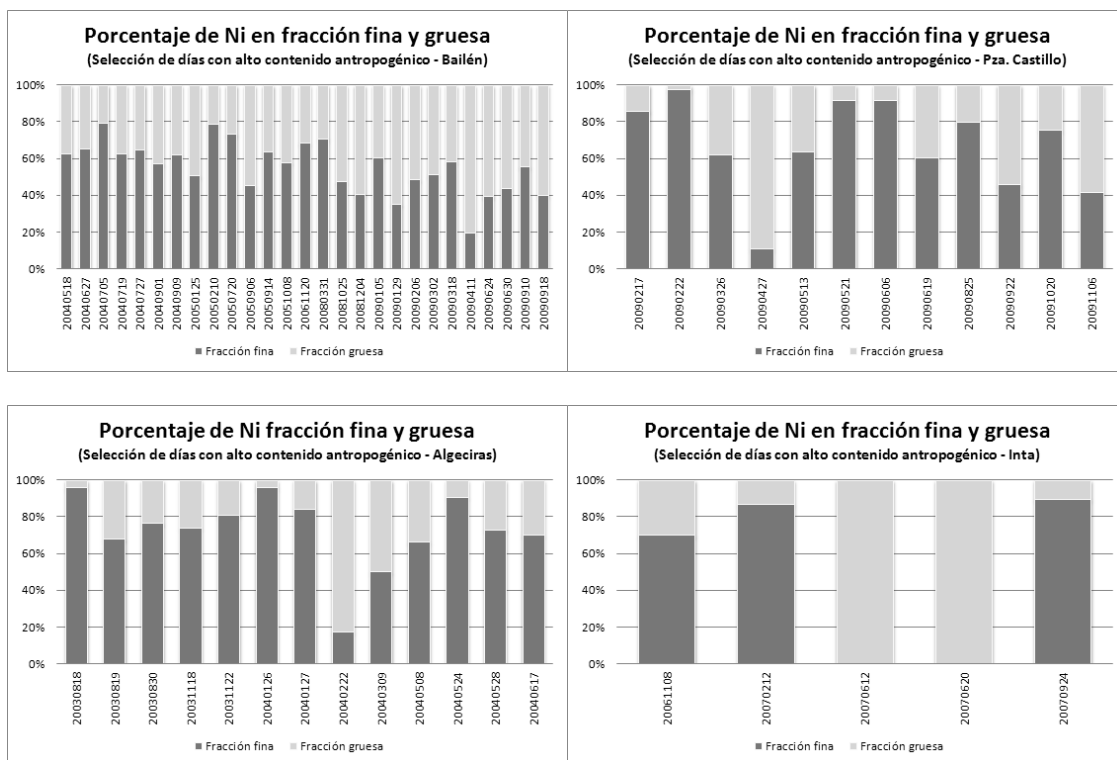


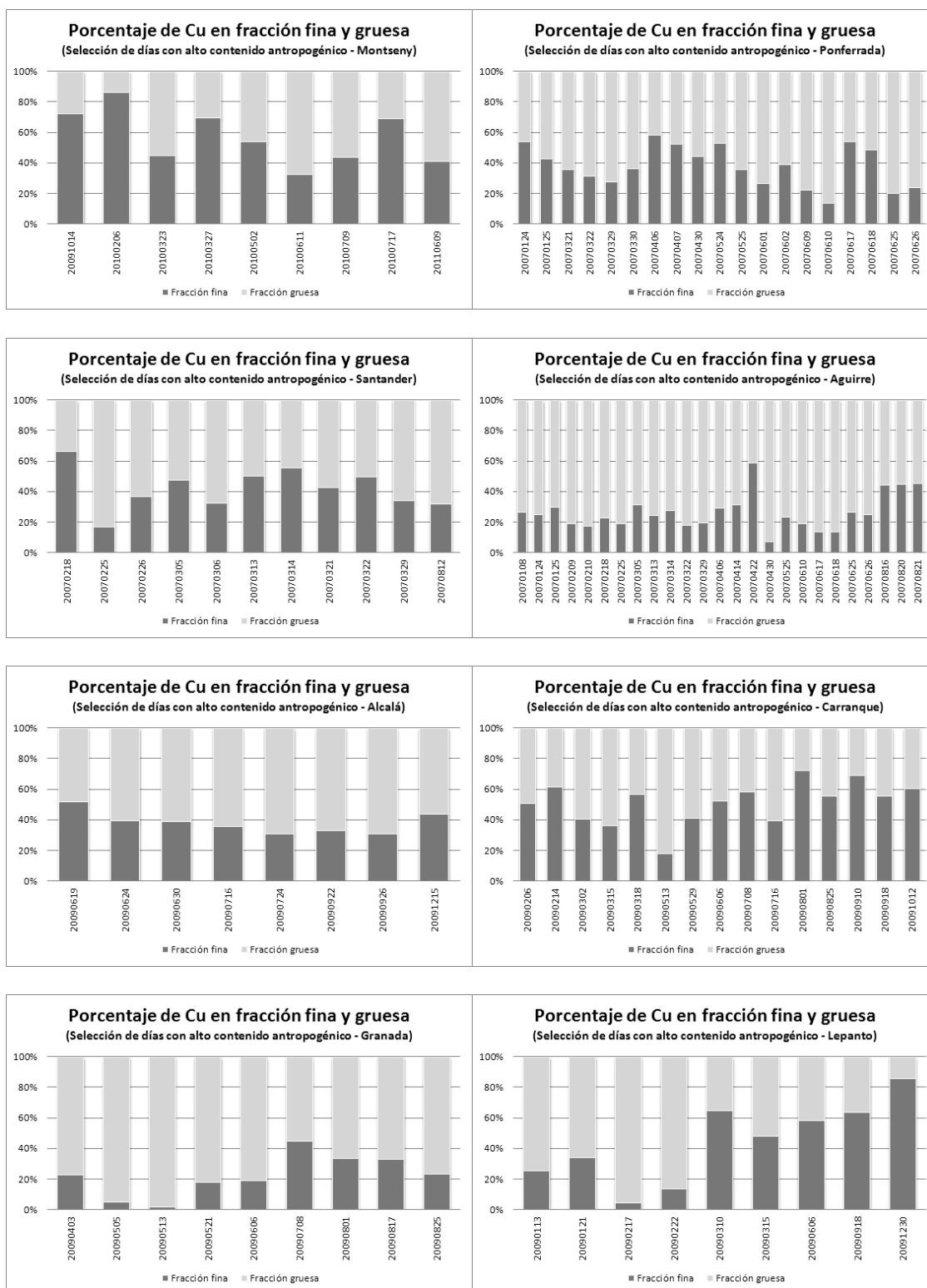


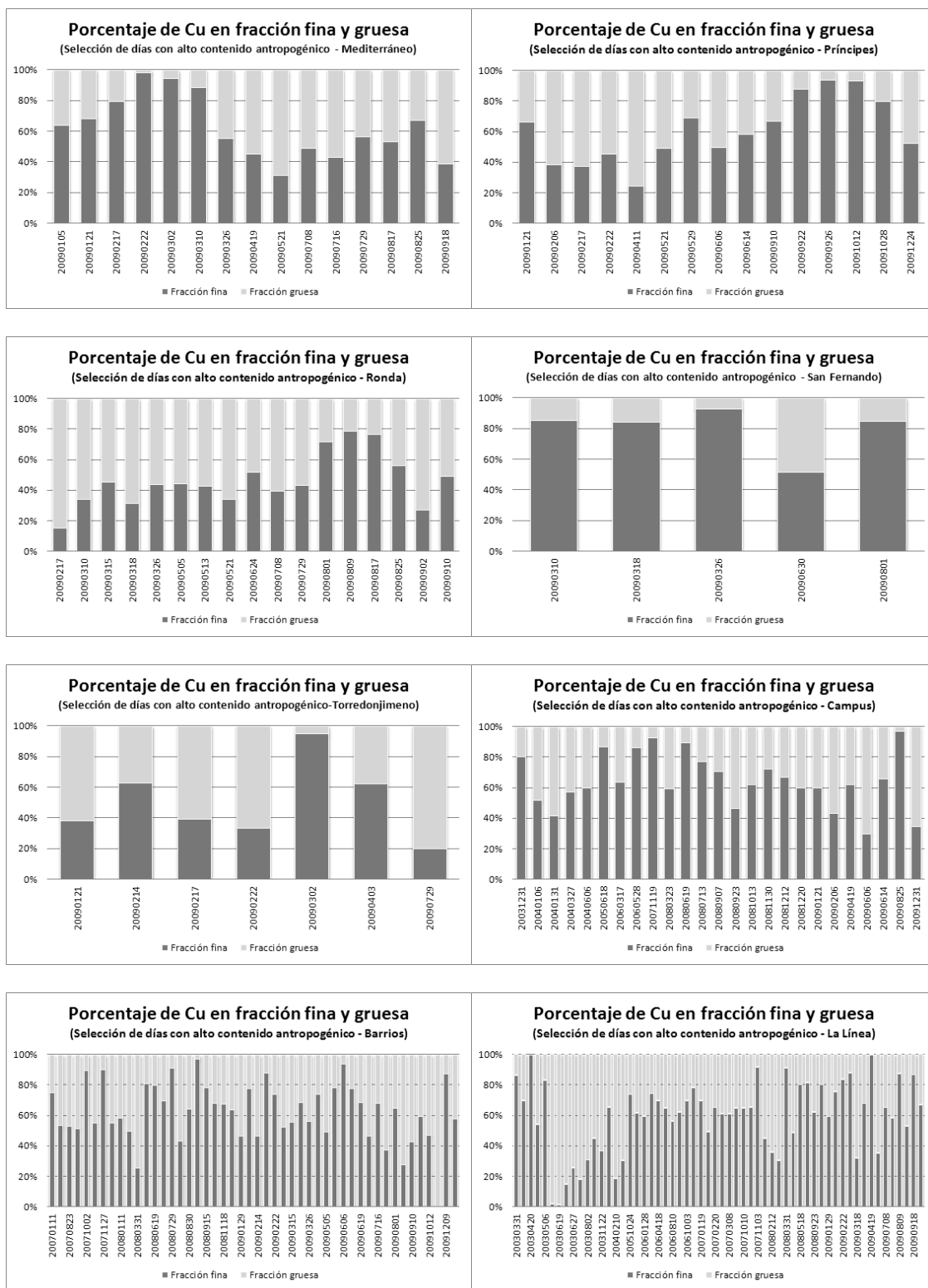


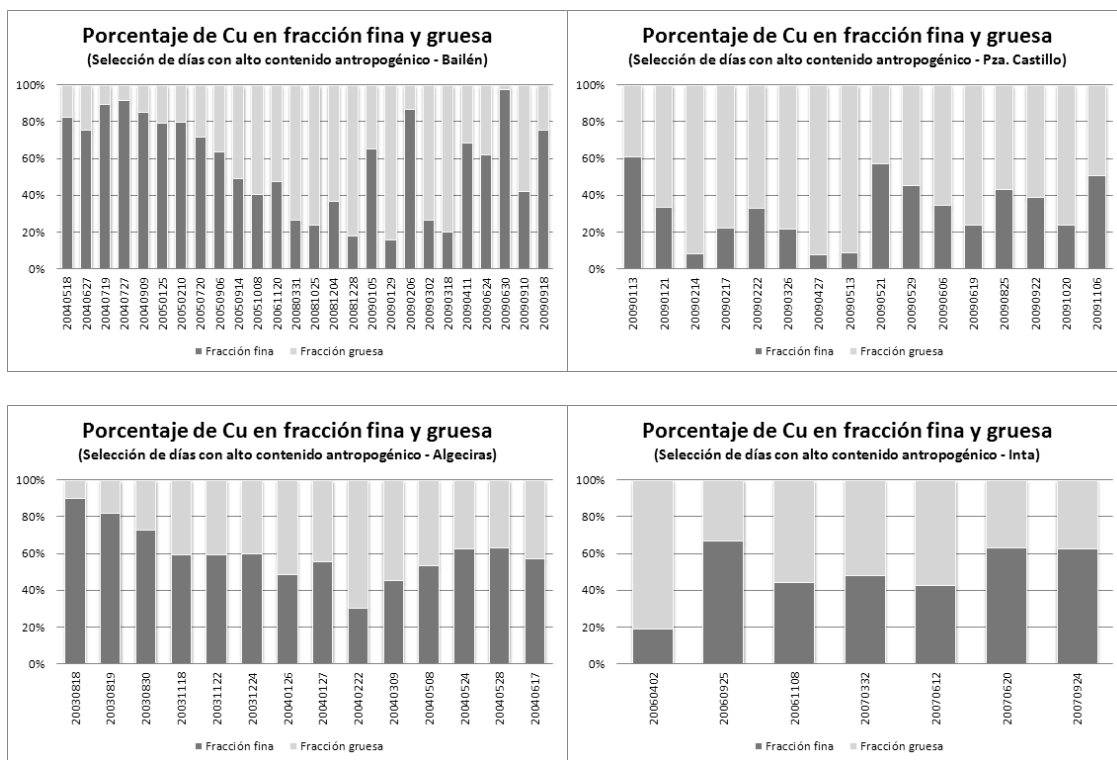


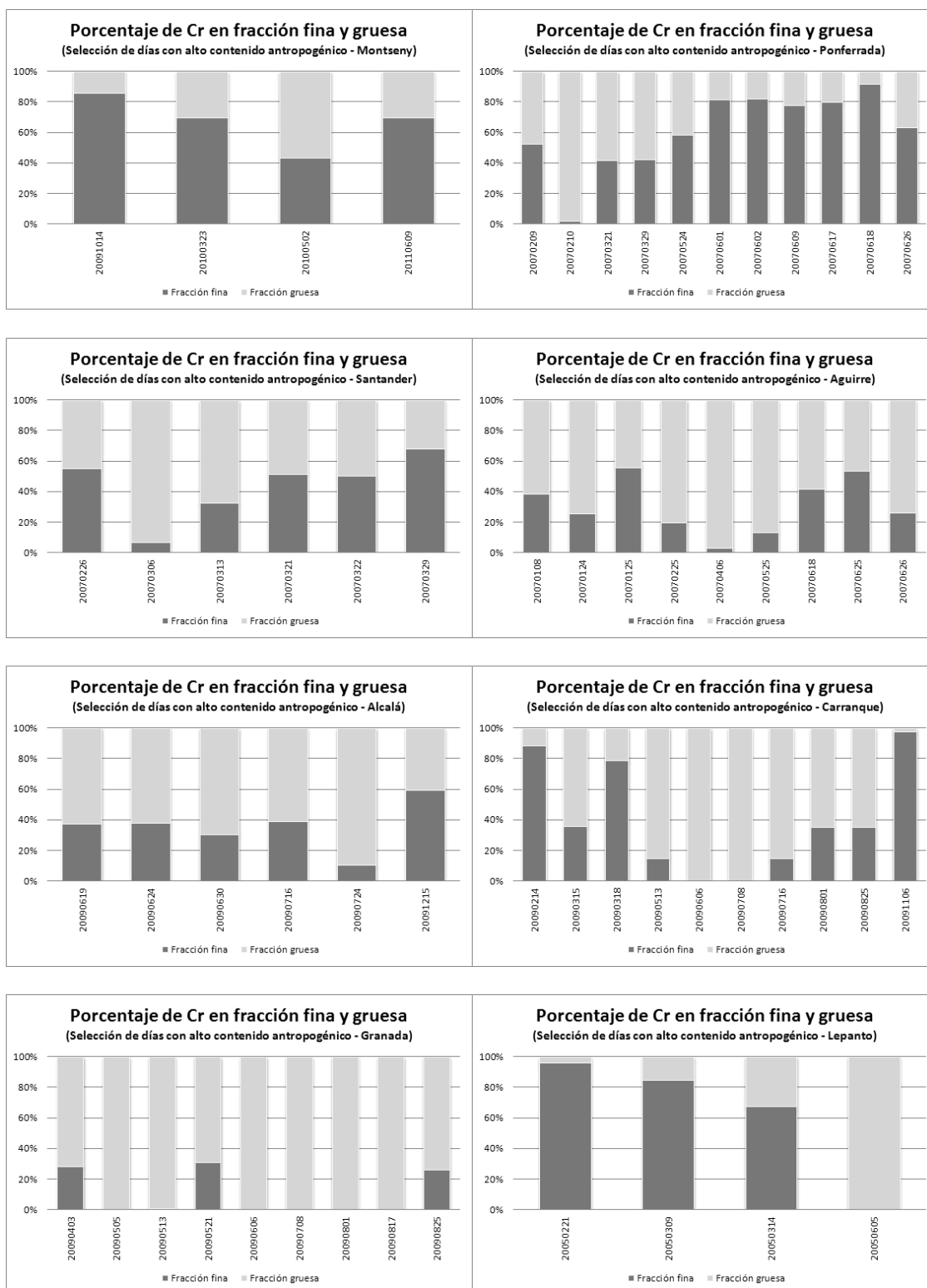


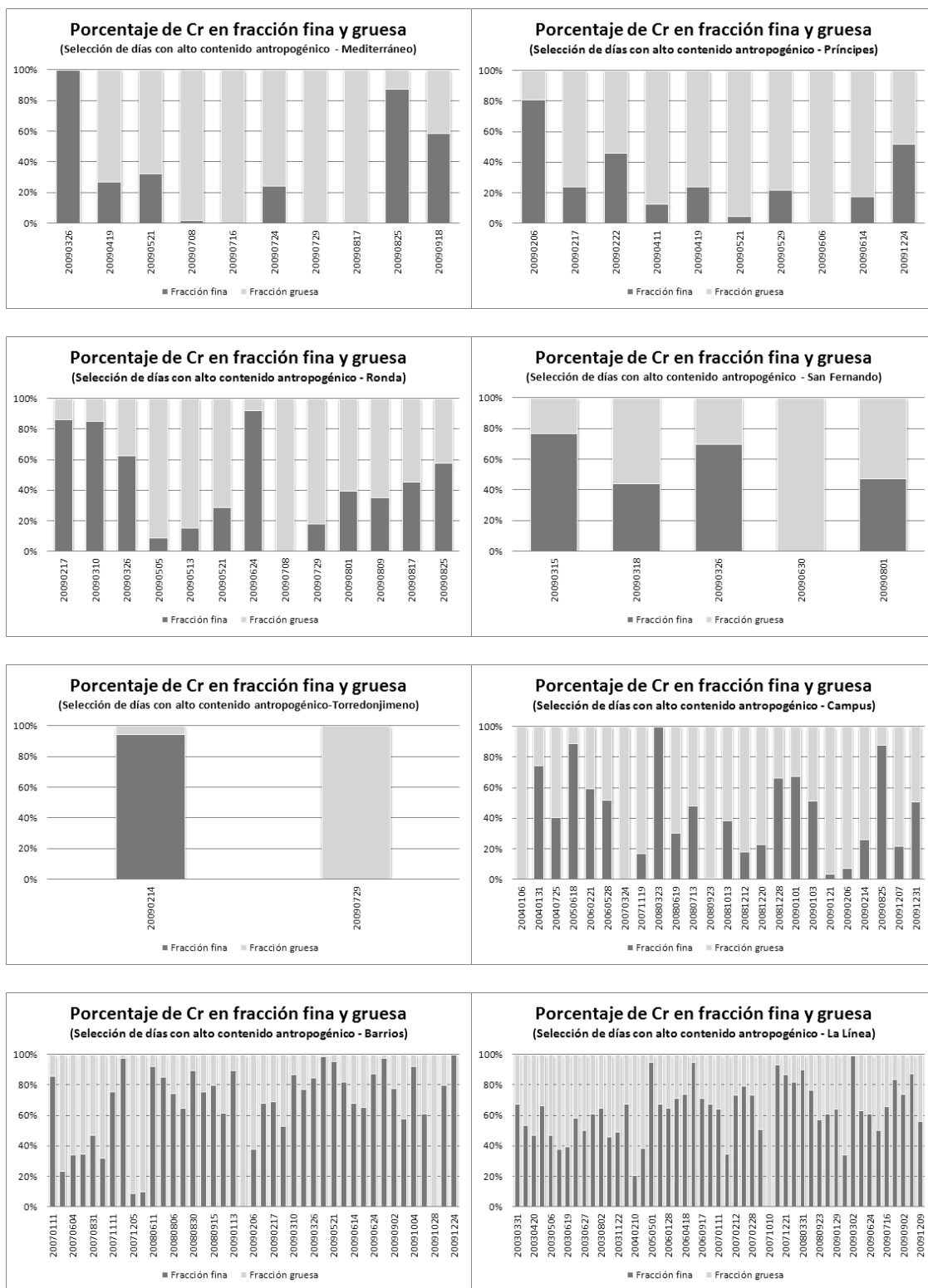


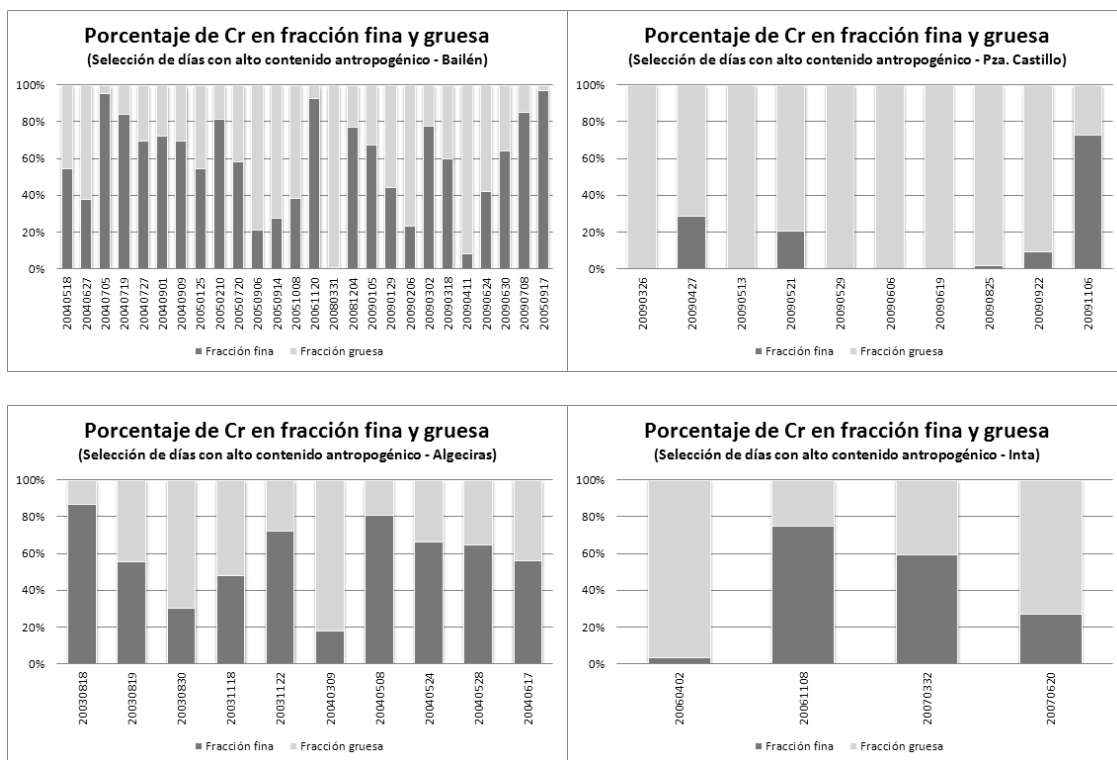


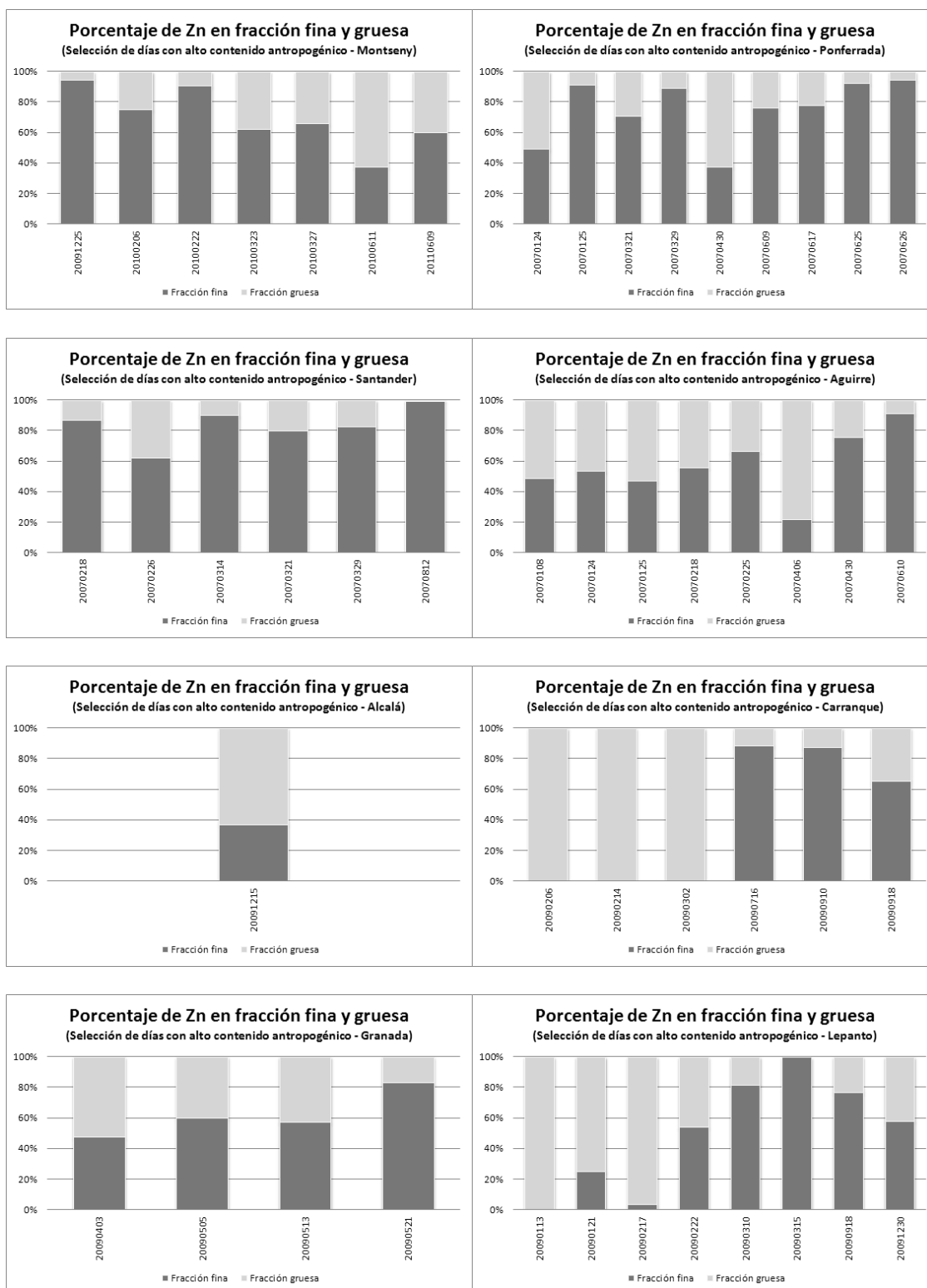


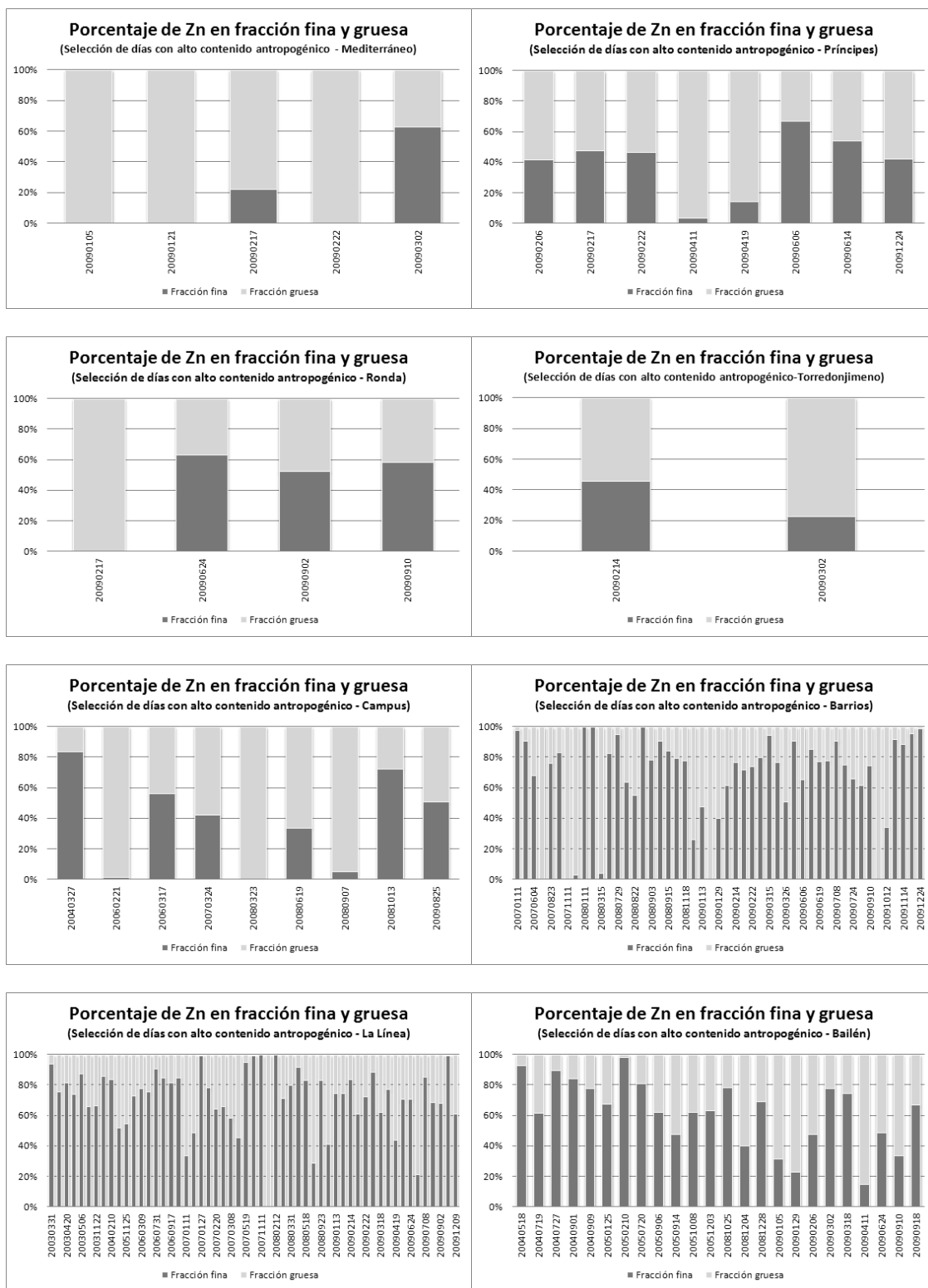


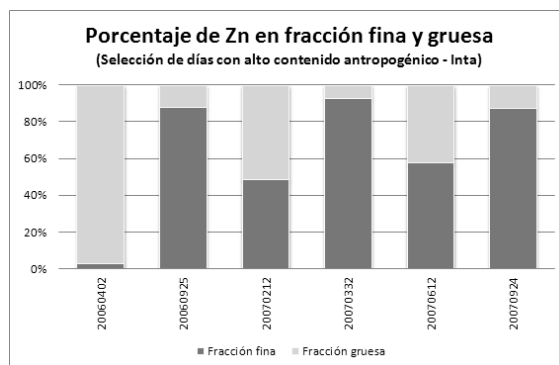
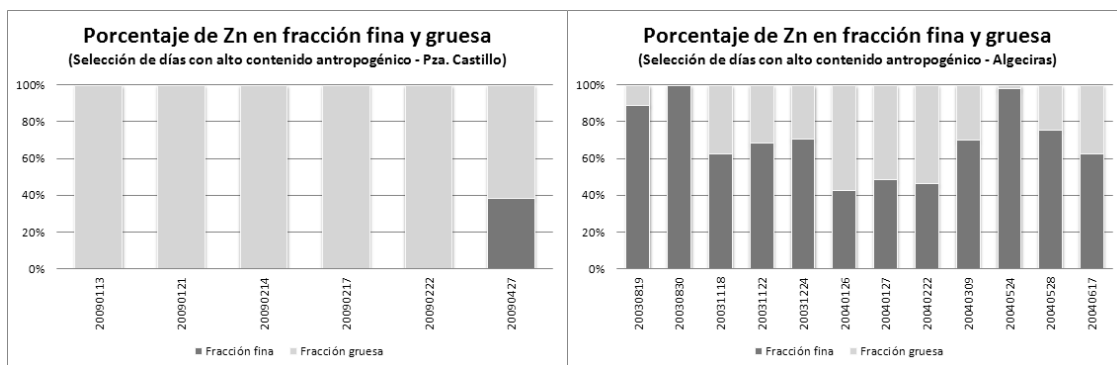


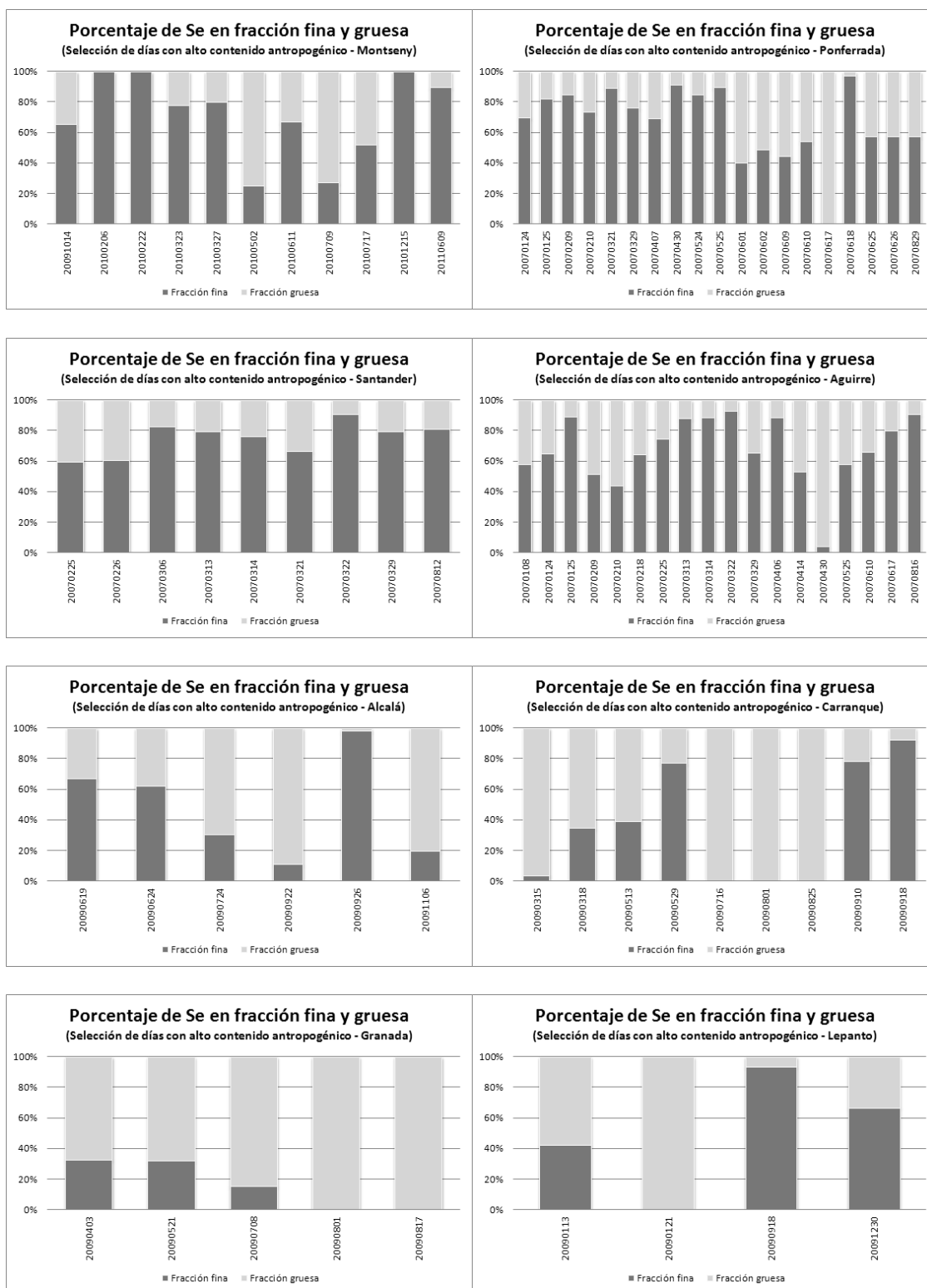


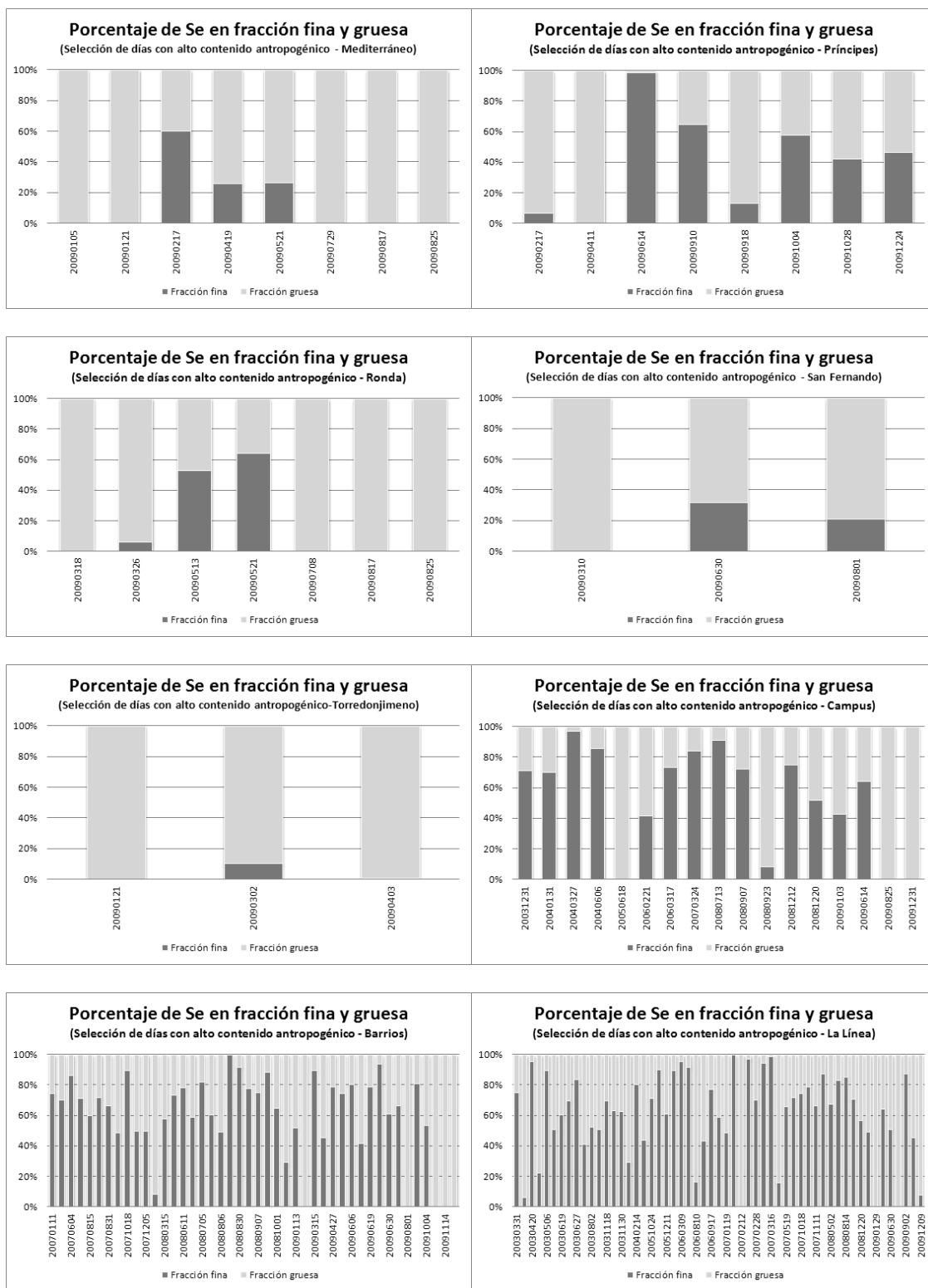


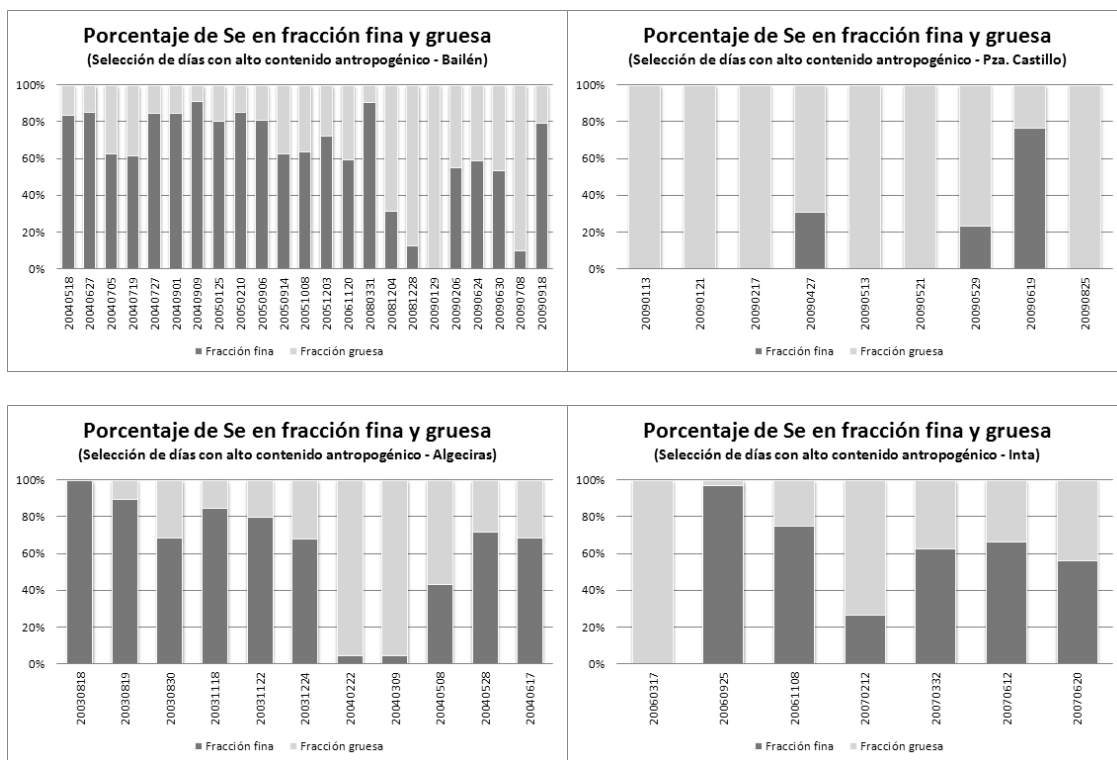










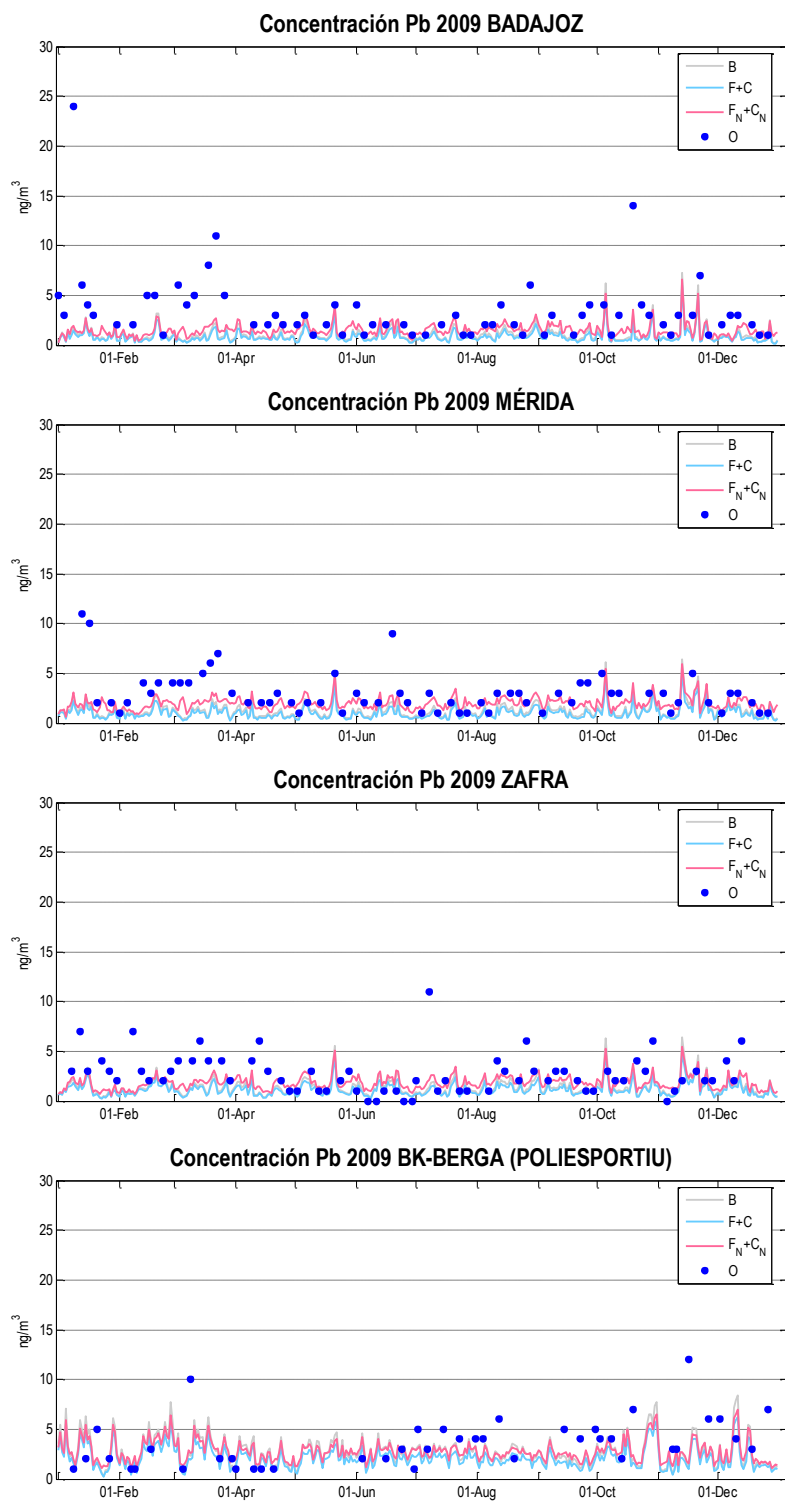


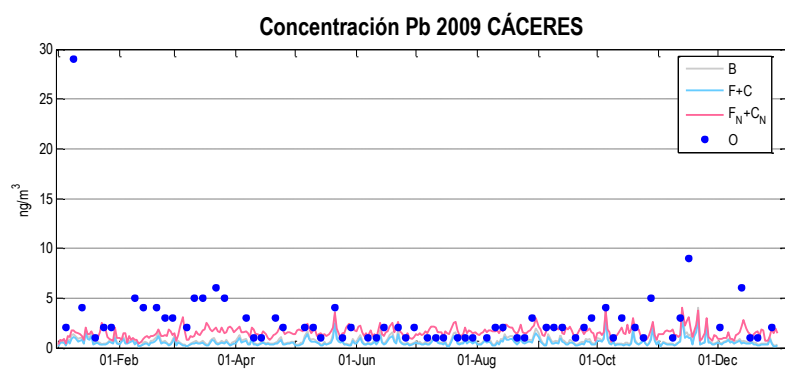
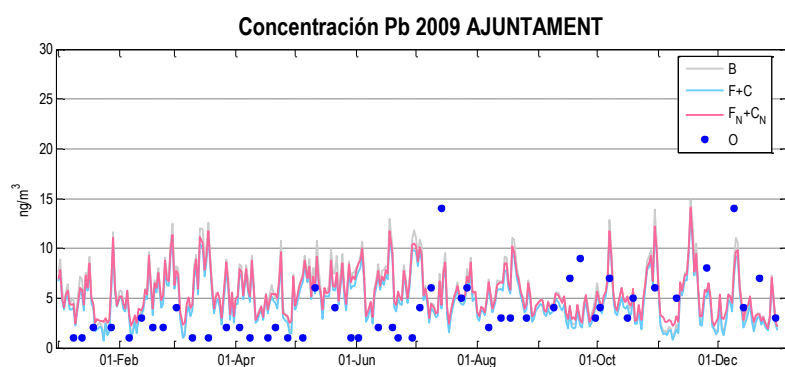
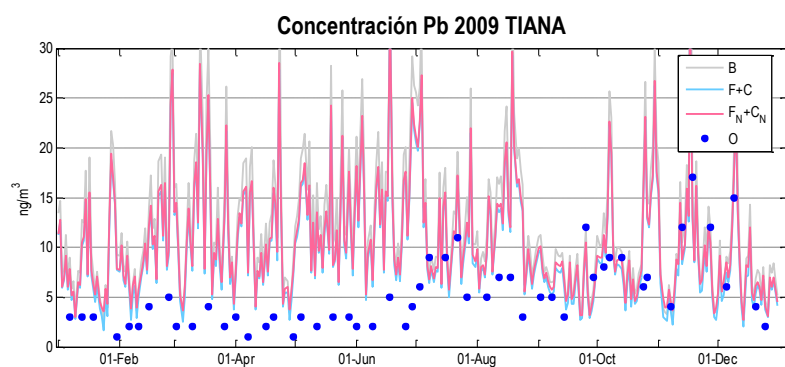
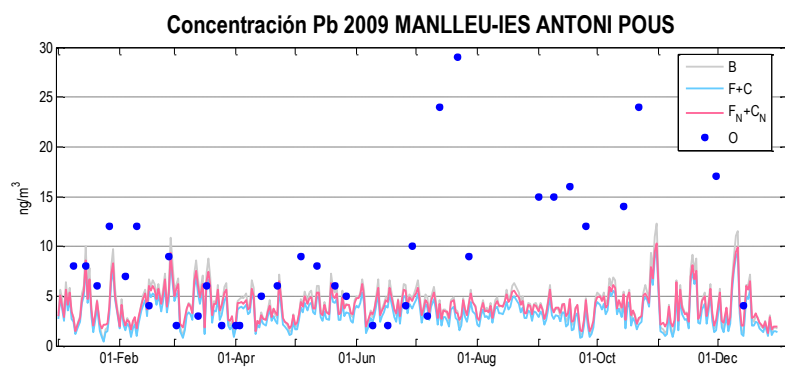
ANEXO C

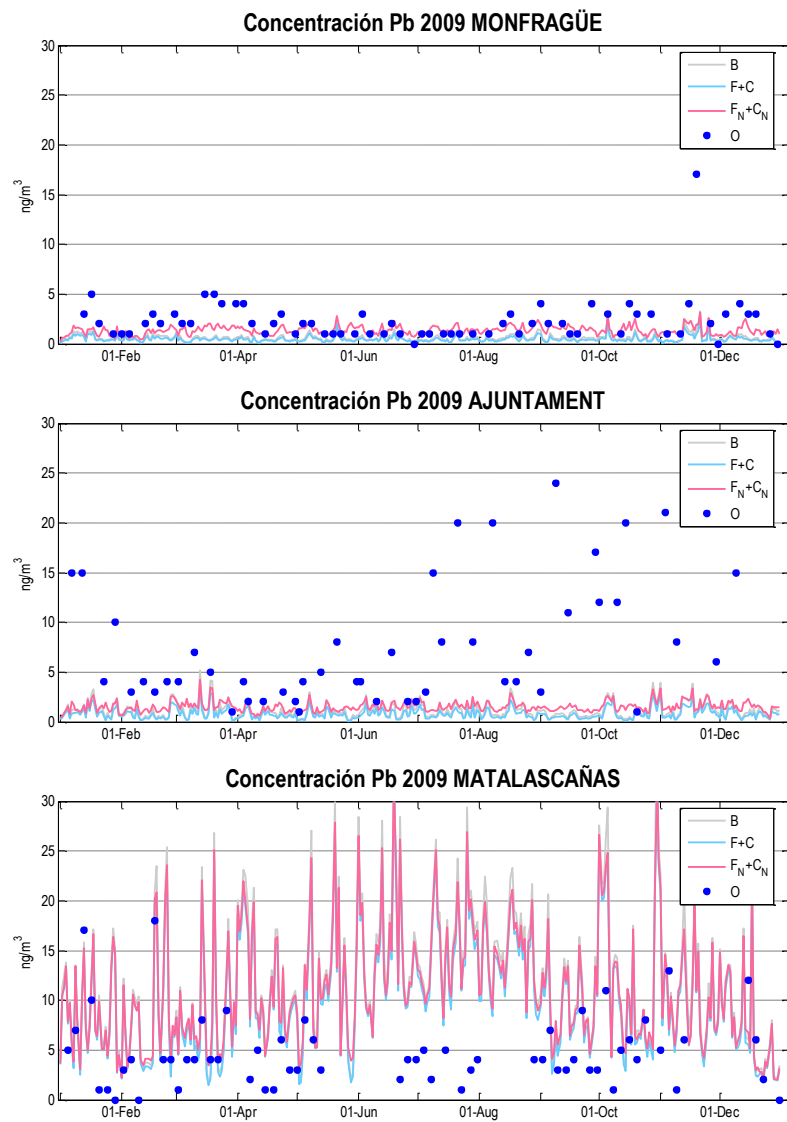
Mapa de situación de todas las estaciones

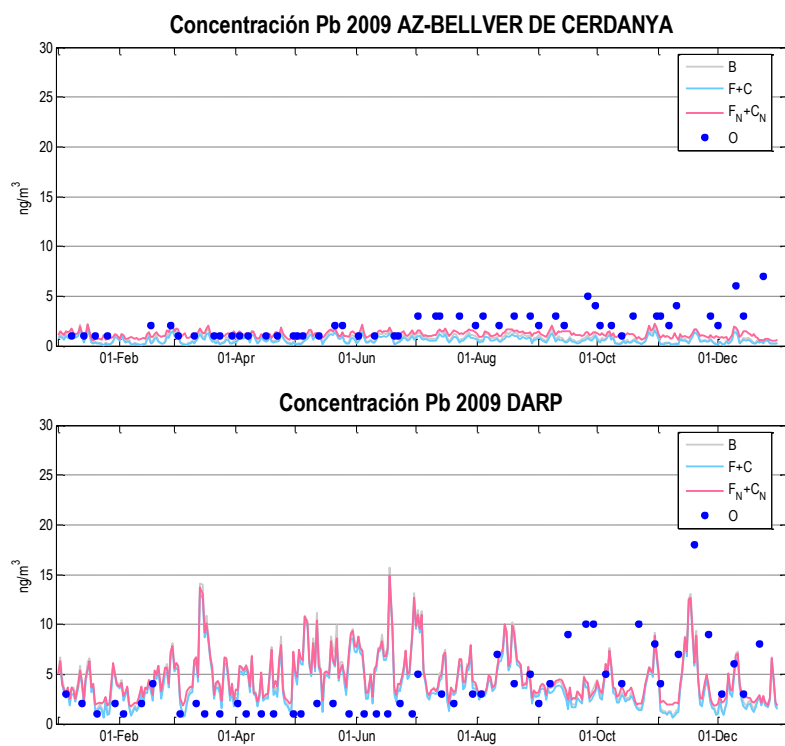
ANEXO D

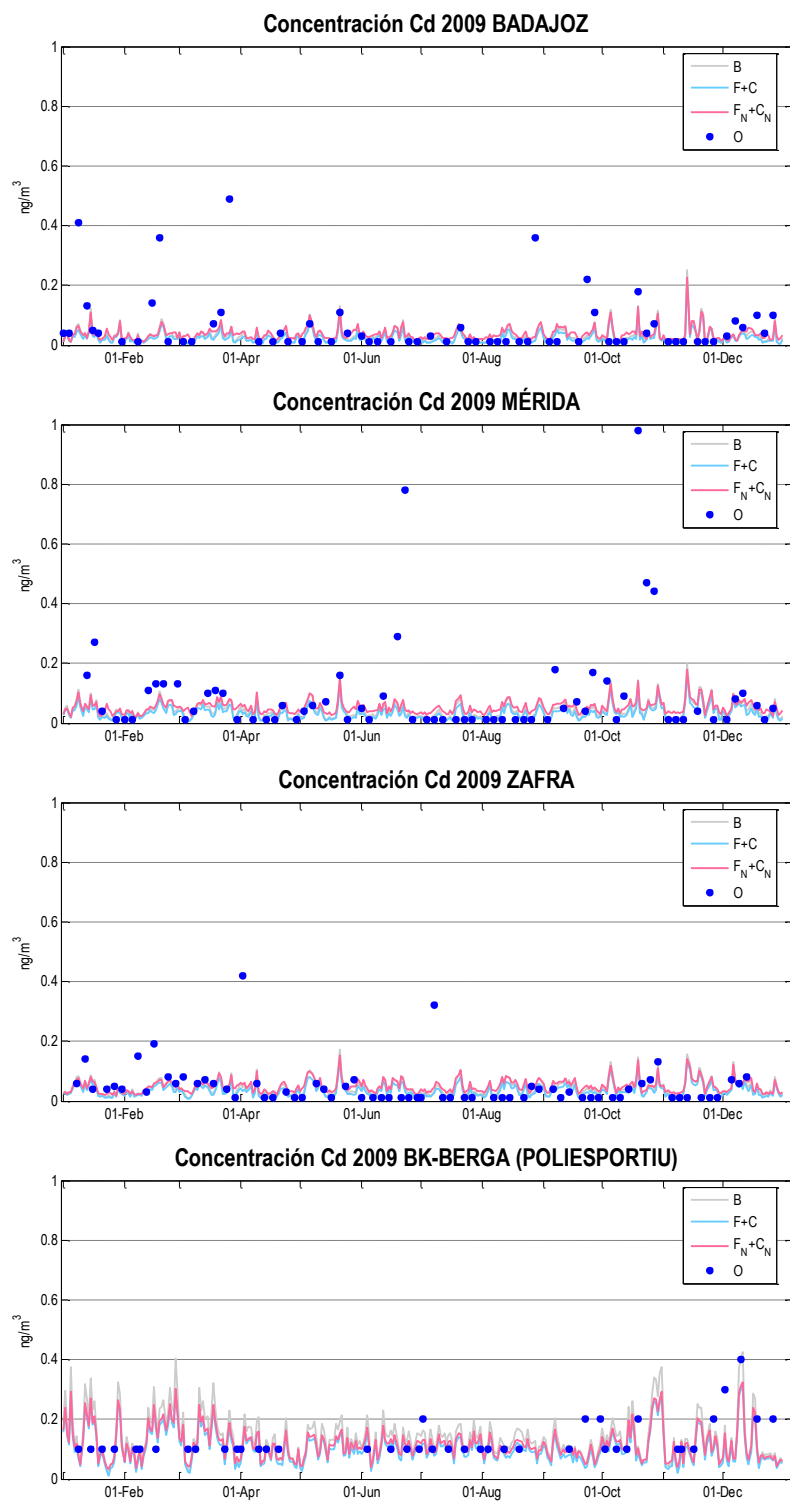
*Series temporales de concentración de metales
pesados en SP02*

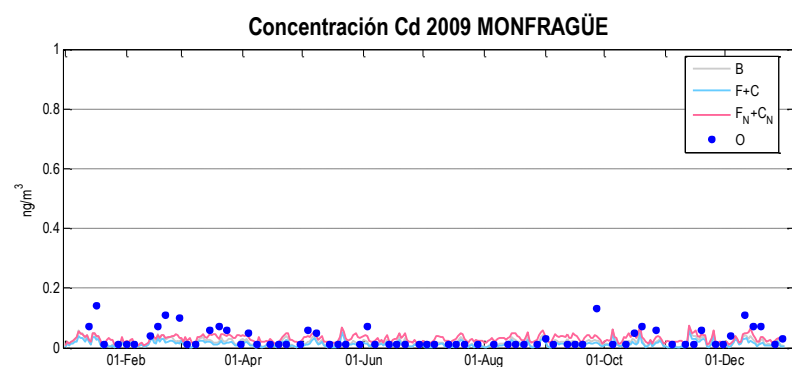
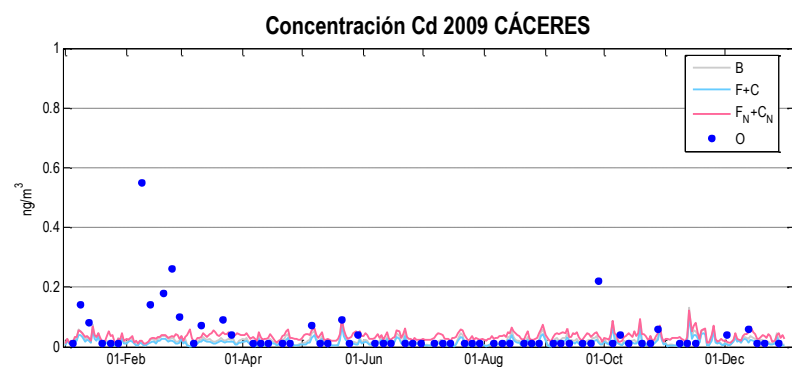
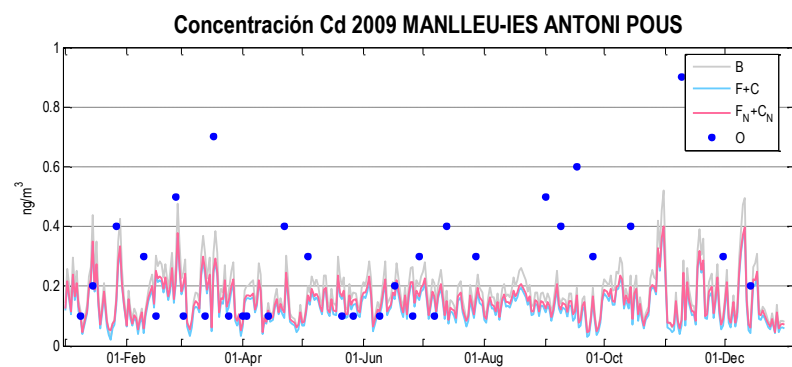


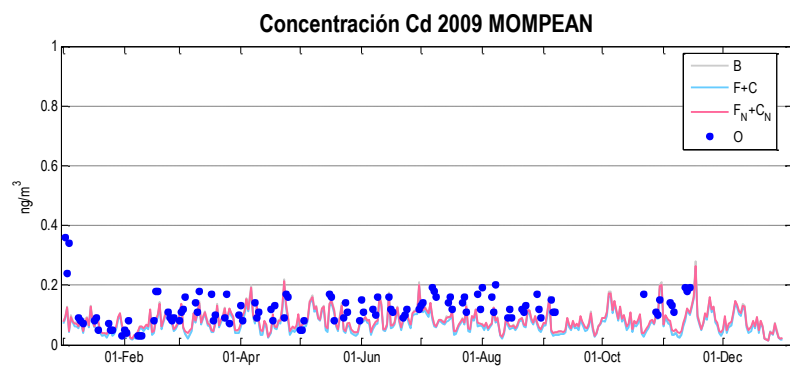
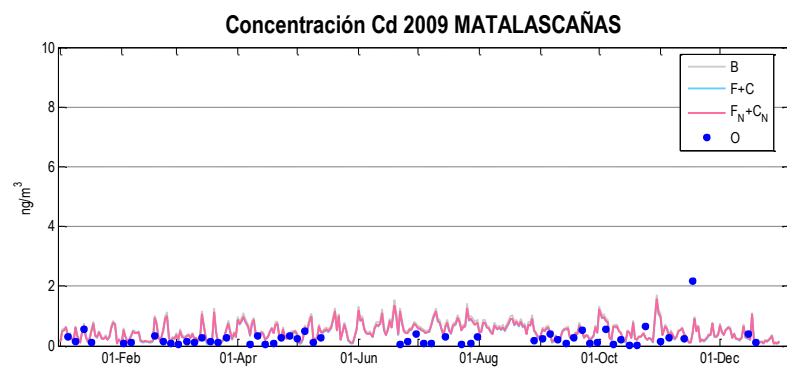


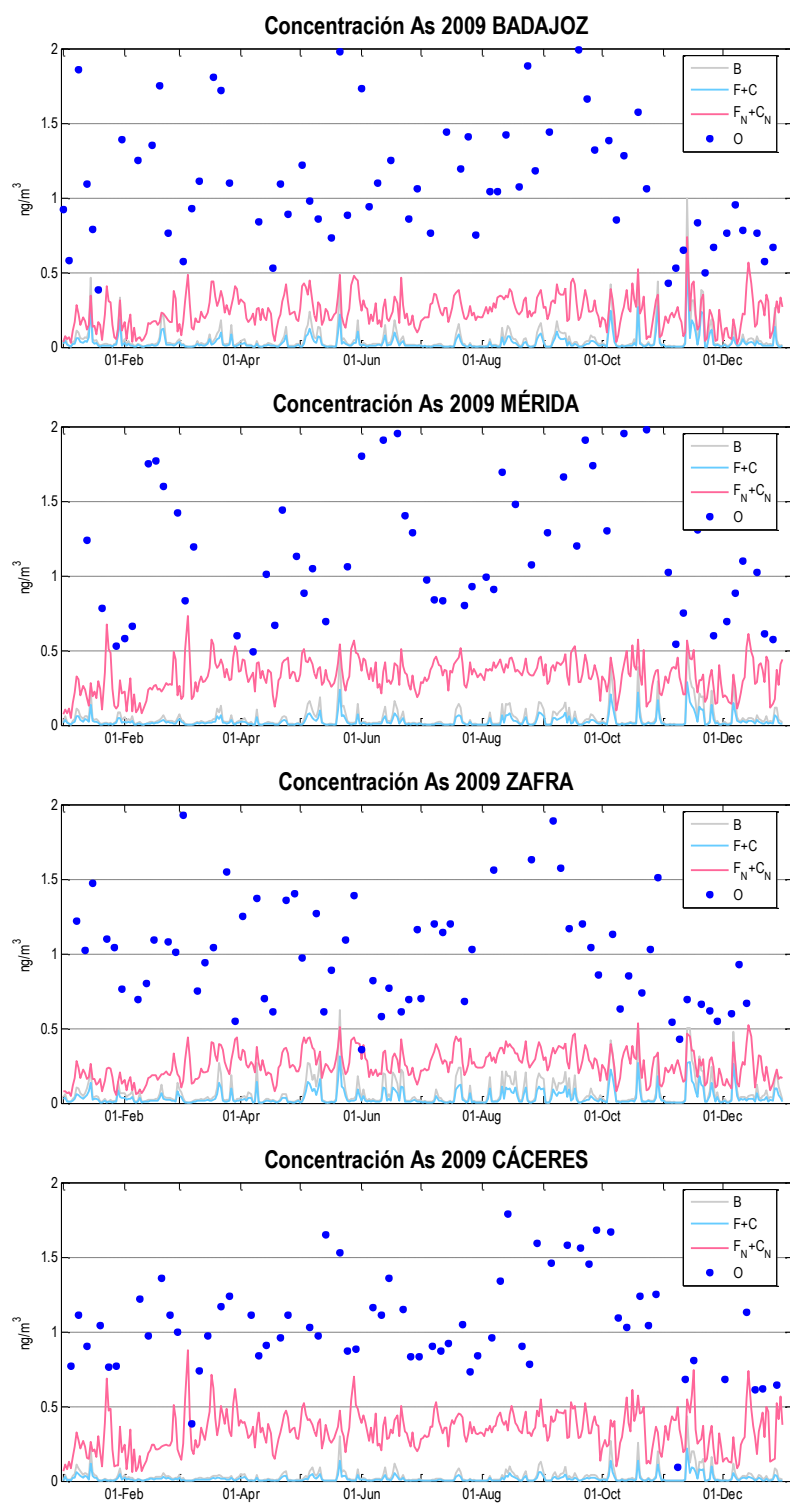


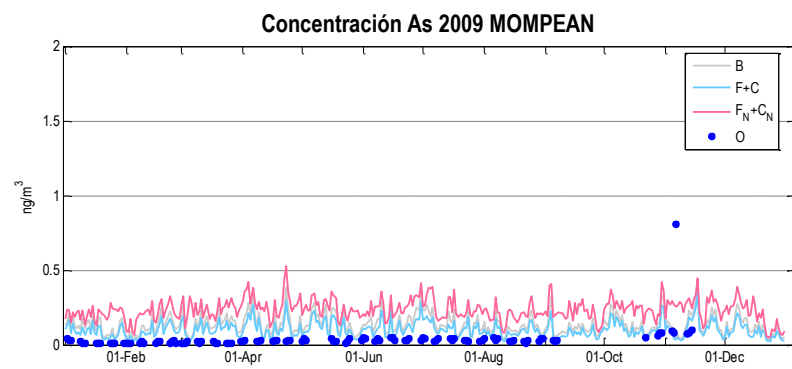
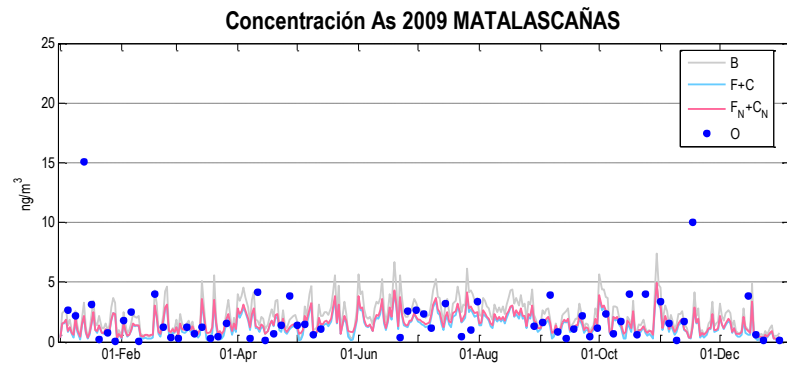
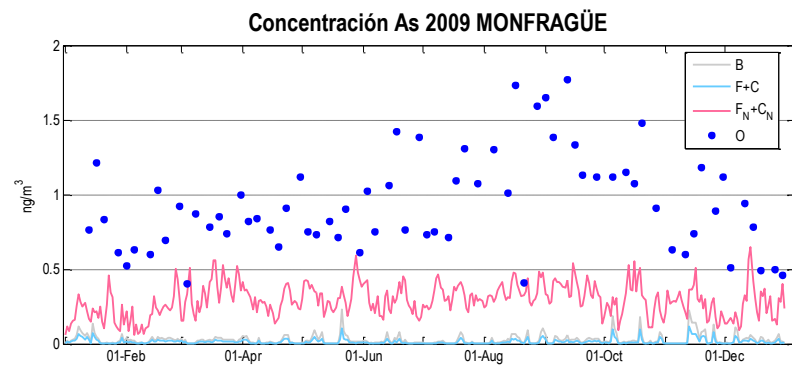


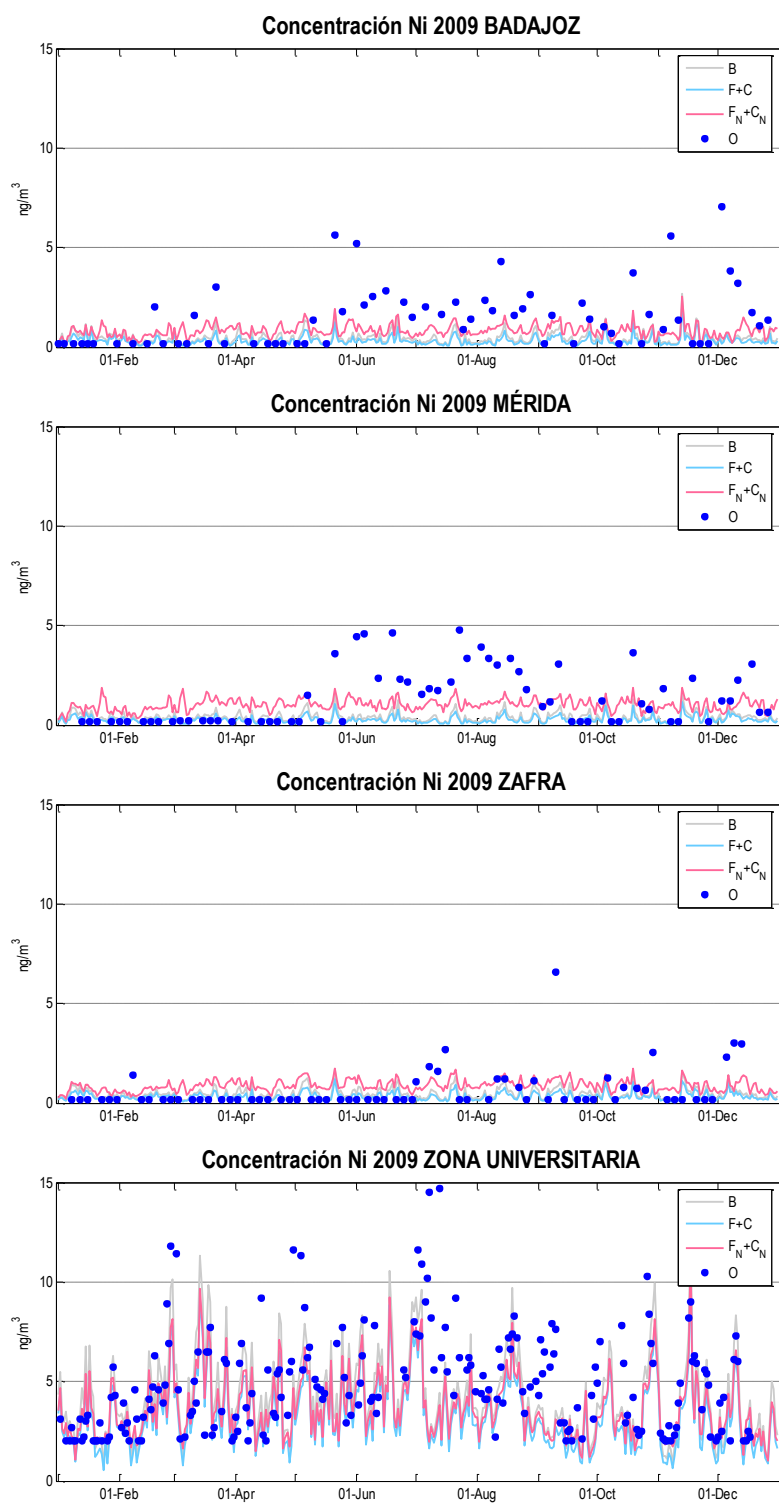


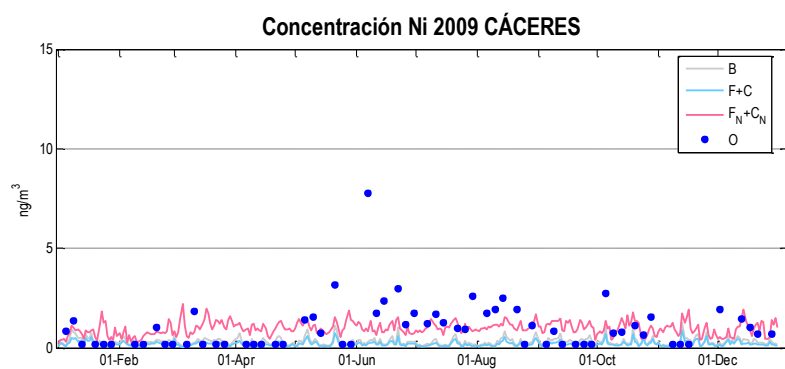
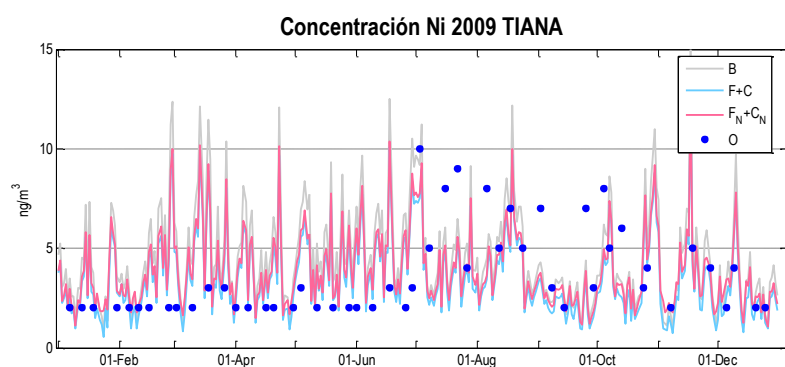
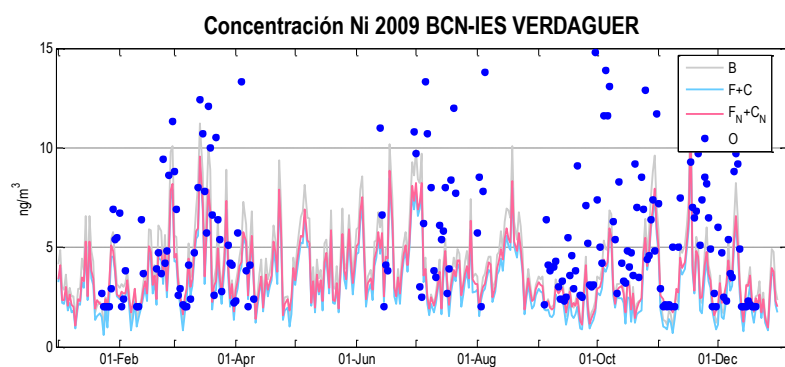
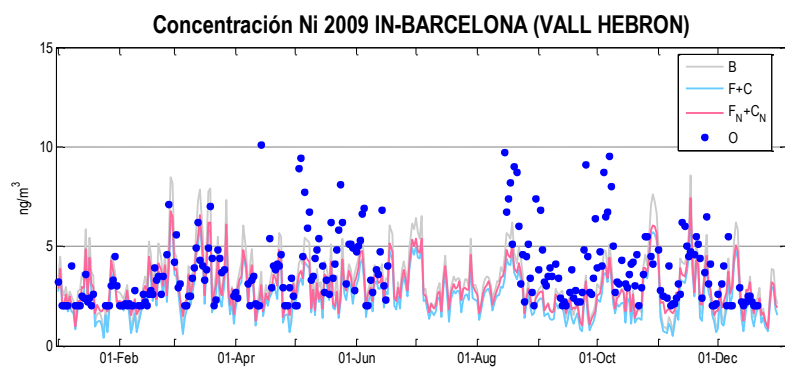


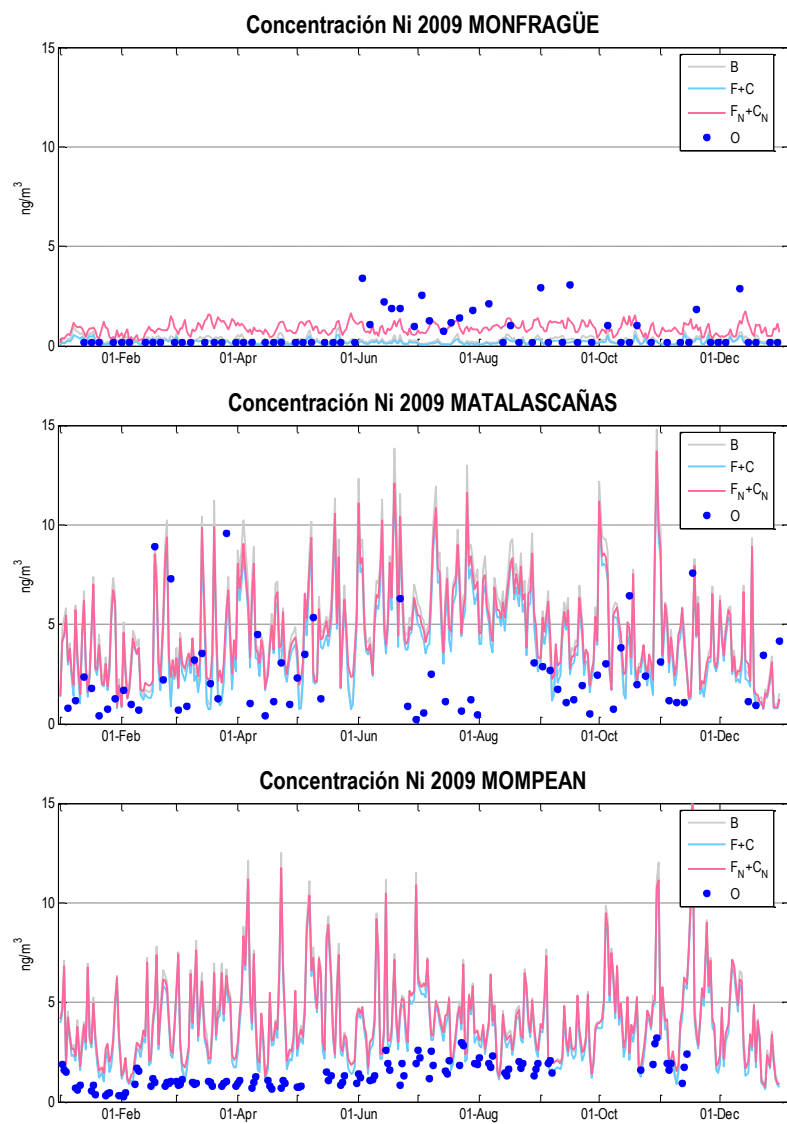


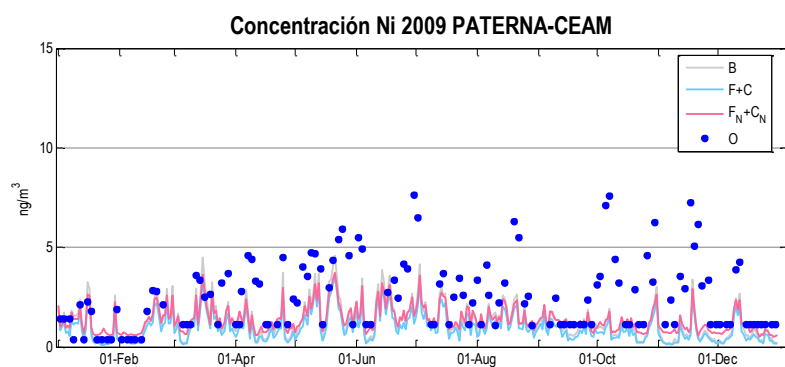
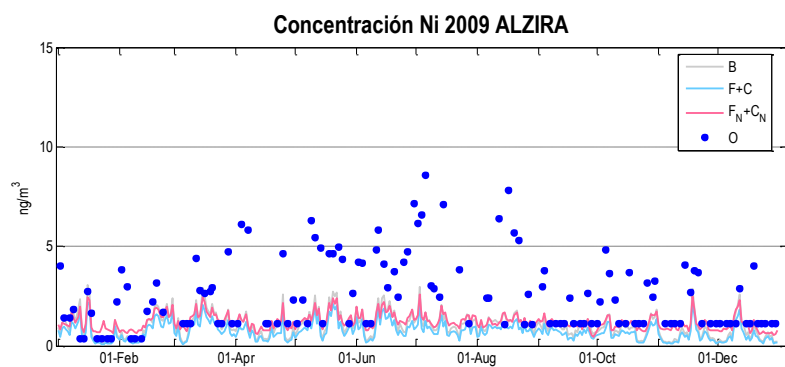








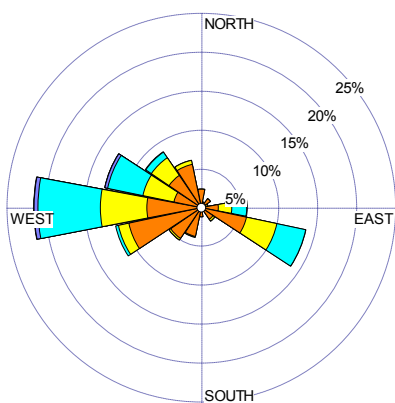




ANEXO E

Rosas de viento

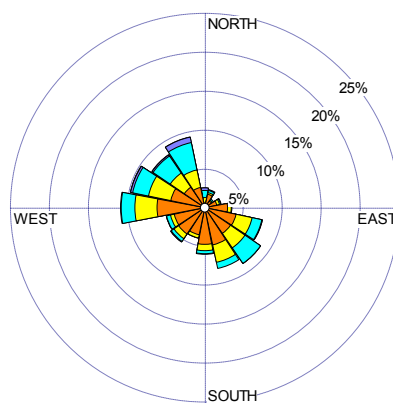
NIEMBRO



WIND SPEED
(Knots)

- ≥ 22
- 17 - 21
- 11 - 17
- 7 - 11
- 4 - 7
- 1 - 4

Calms: 1.27%

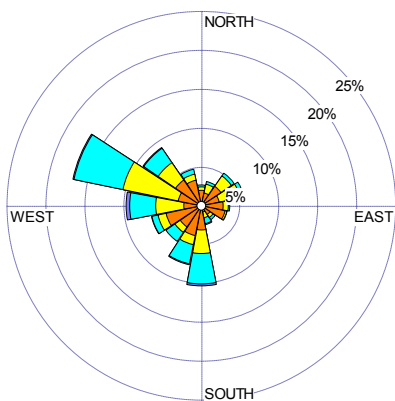


WIND SPEED
(Knots)

- ≥ 22
- 17 - 21
- 11 - 17
- 7 - 11
- 4 - 7
- 1 - 4

Calms: 4.66%

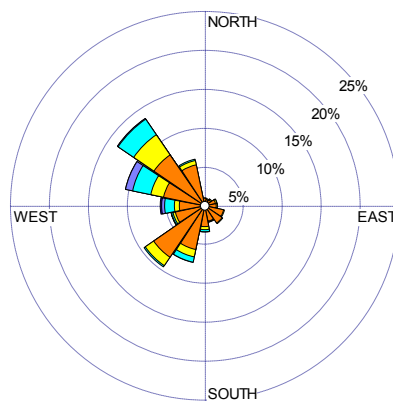
CAMPISÁBALOS



WIND SPEED
(Knots)

- ≥ 22
- 17 - 21
- 11 - 17
- 7 - 11
- 4 - 7
- 1 - 4

Calms: 0.59%

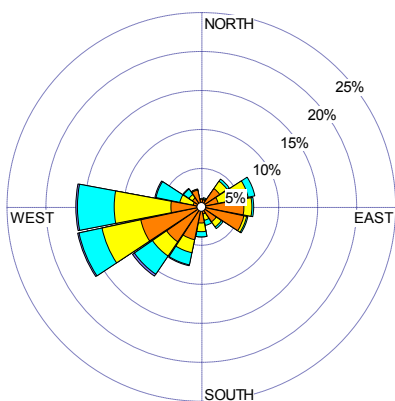


WIND SPEED
(Knots)

- ≥ 22
- 17 - 21
- 11 - 17
- 7 - 11
- 4 - 7
- 1 - 4

Calms: 24.83%

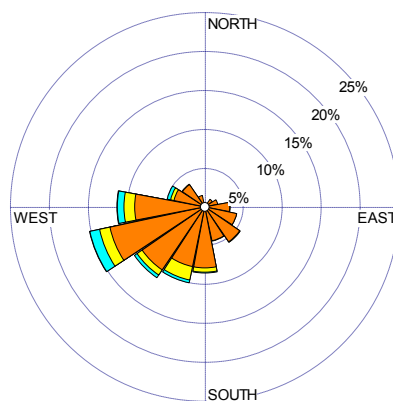
SAN PABLO DE LOS MONTES



WIND SPEED
(Knots)

- ≥ 22
- 17 - 21
- 11 - 17
- 7 - 11
- 4 - 7
- 1 - 4

Calms: 0.97%

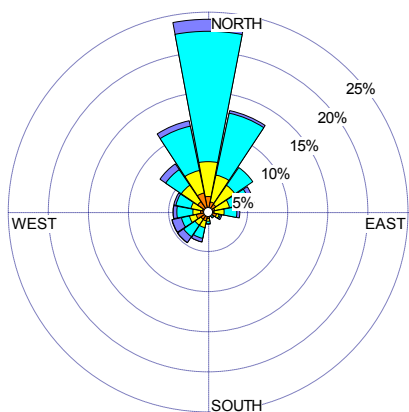


WIND SPEED
(Knots)

- ≥ 22
- 17 - 21
- 11 - 17
- 7 - 11
- 4 - 7
- 1 - 4

Calms: 12.80%

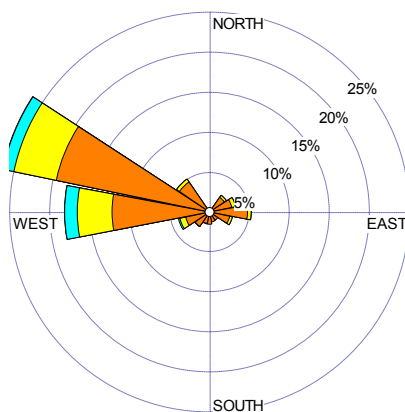
VÍZNAR



WIND SPEED
(Knots)

- >= 22
- 17 - 21
- 11 - 17
- 7 - 11
- 4 - 7
- 1 - 4

Calms: 0.18%

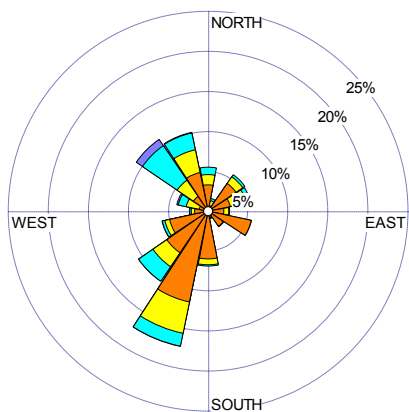


WIND SPEED
(Knots)

- >= 22
- 17 - 21
- 11 - 17
- 7 - 11
- 4 - 7
- 1 - 4

Calms: 23.52%

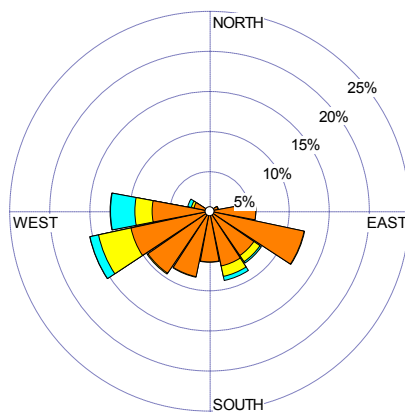
ELS TORMS



WIND SPEED
(Knots)

- >= 22
- 17 - 21
- 11 - 17
- 7 - 11
- 4 - 7
- 1 - 4

Calms: 1.90%



WIND SPEED
(Knots)

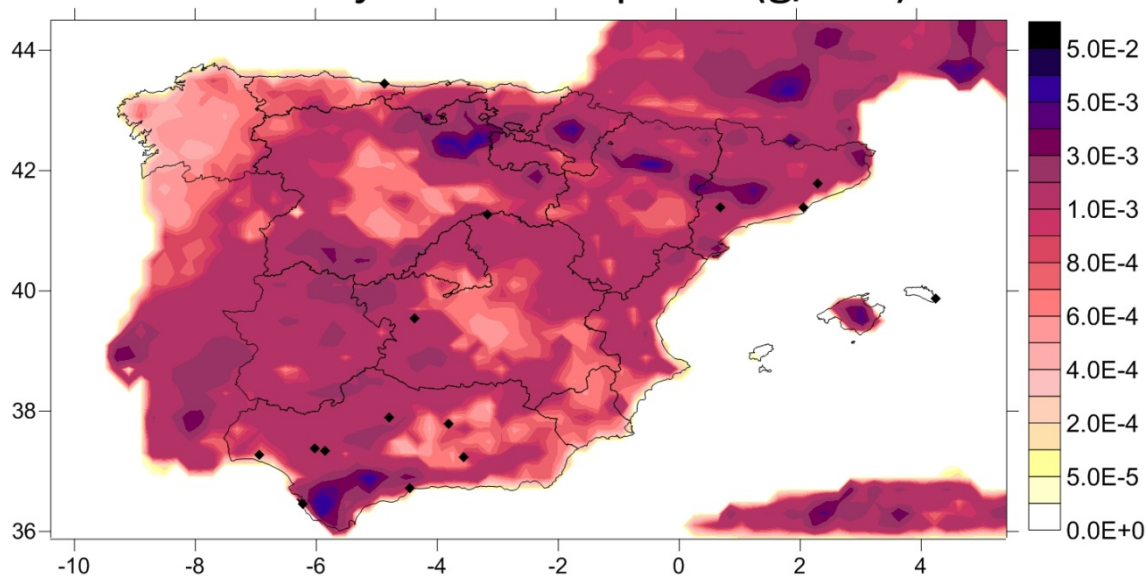
- >= 22
- 17 - 21
- 11 - 17
- 7 - 11
- 4 - 7
- 1 - 4

Calms: 8.08%

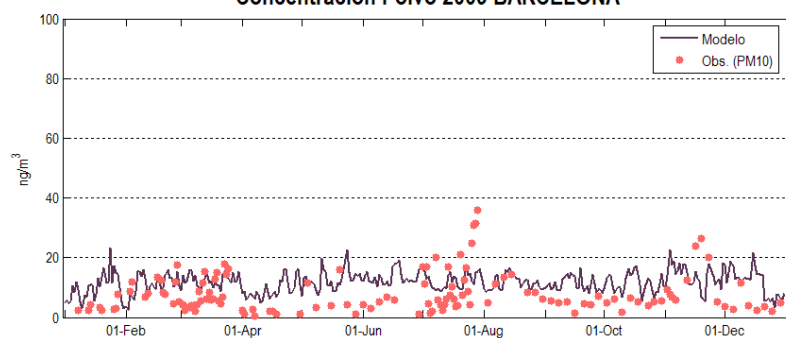
ANEXO F

*Mapa de flujo de emisión anual y series
temporales de concentración de polvo en SP02*

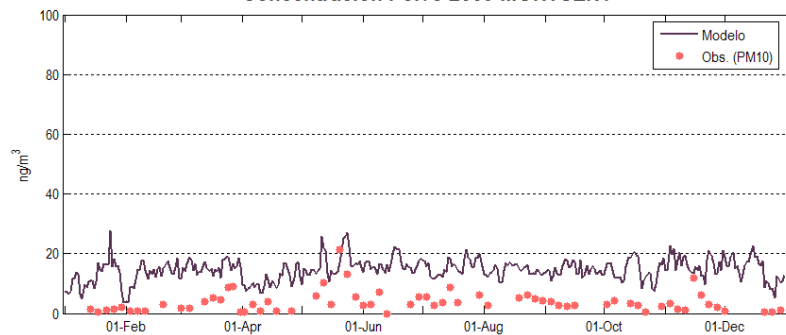
2009 - Flujo anual de polvo (g/cm²)

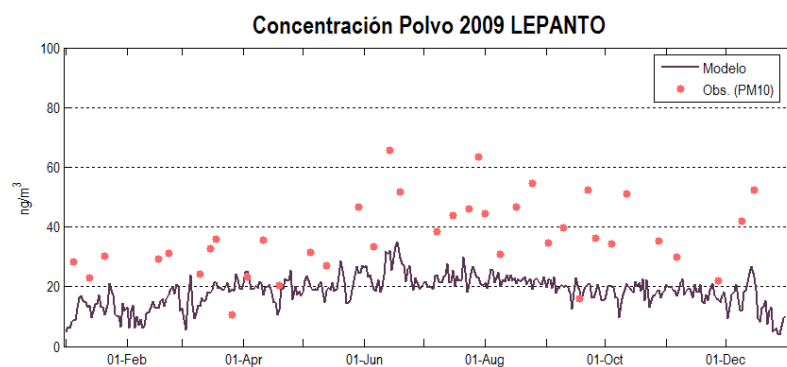
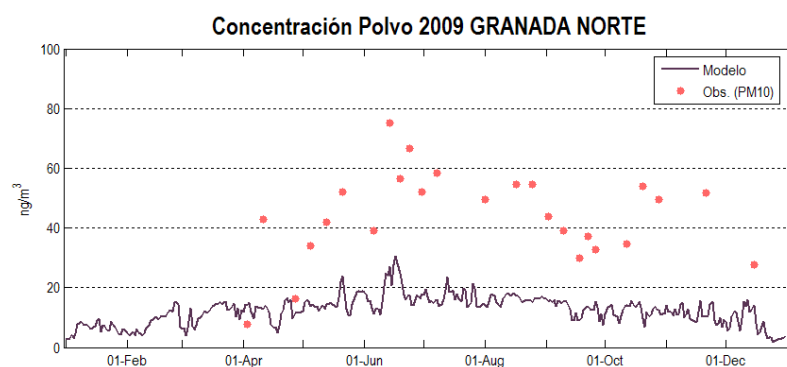
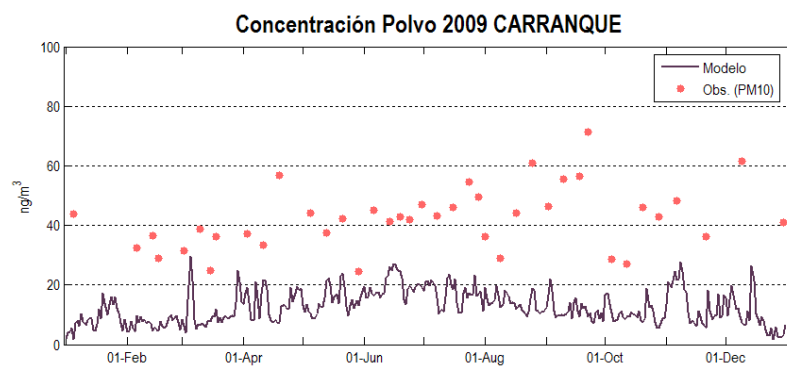
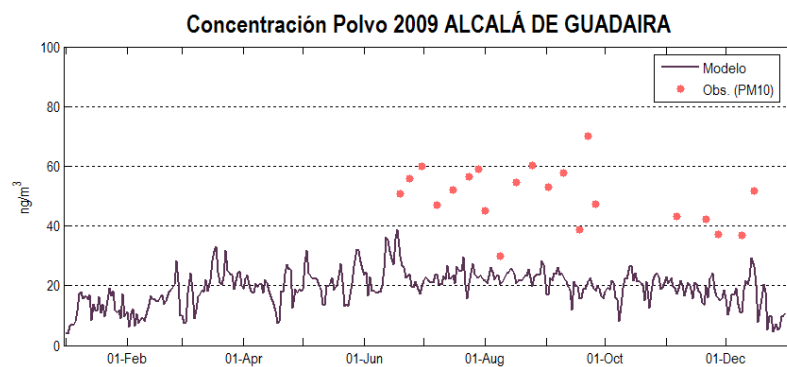


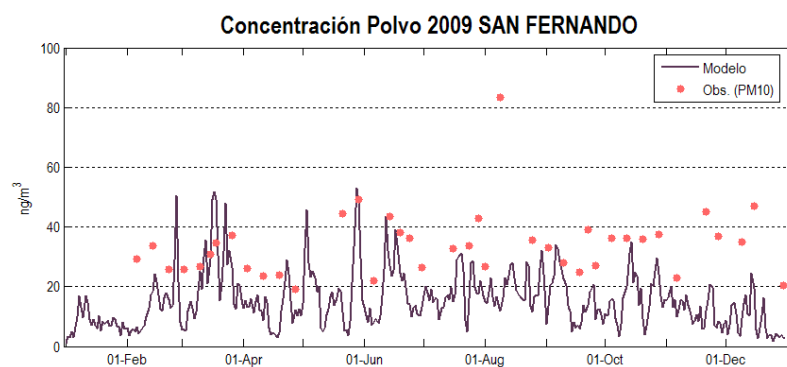
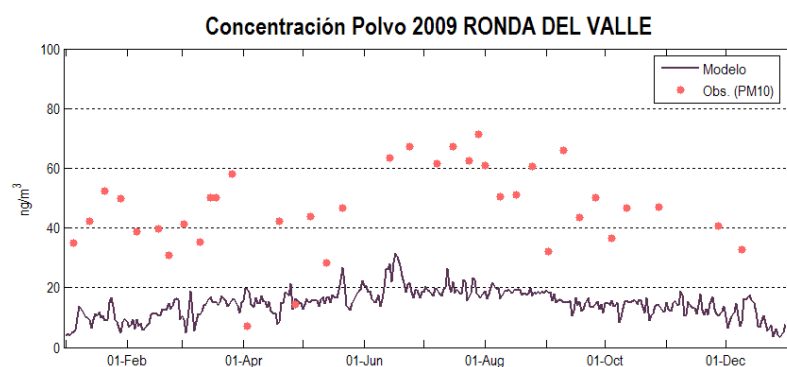
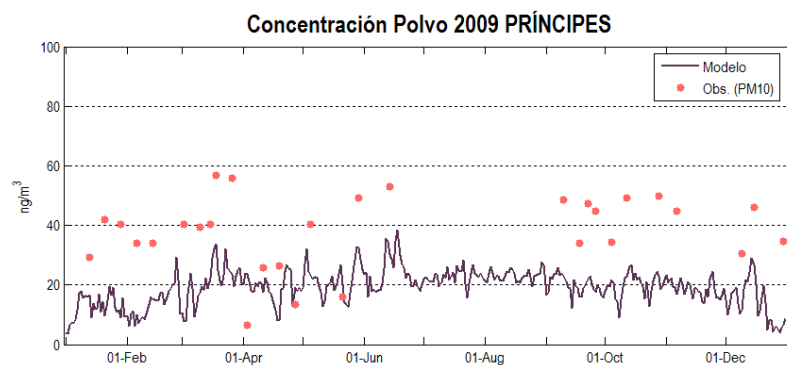
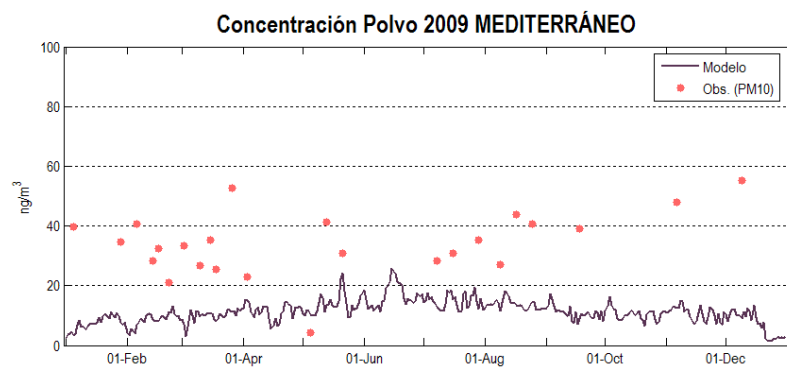
Concentración Polvo 2009 BARCELONA

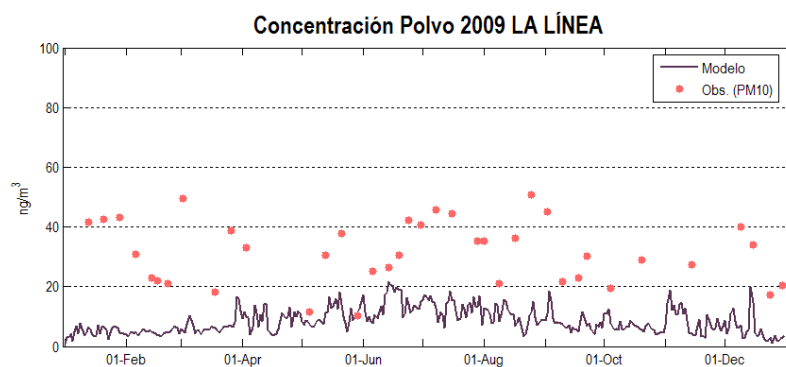
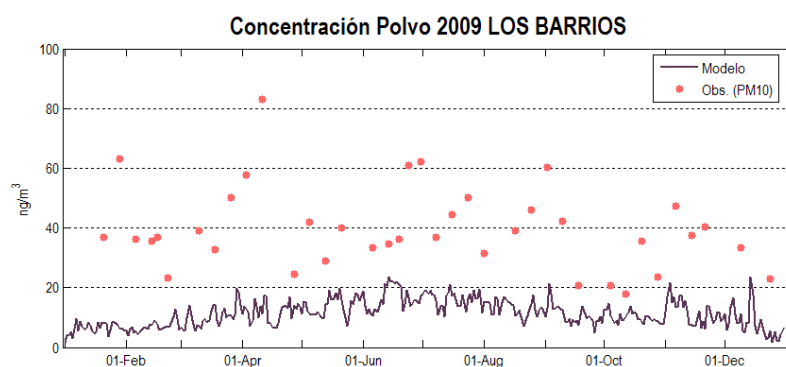
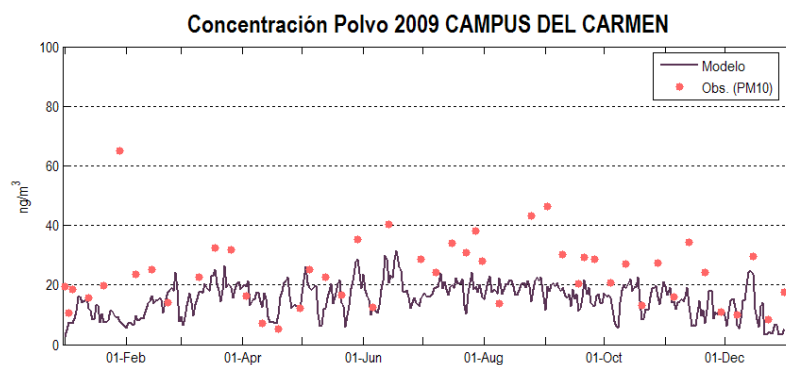
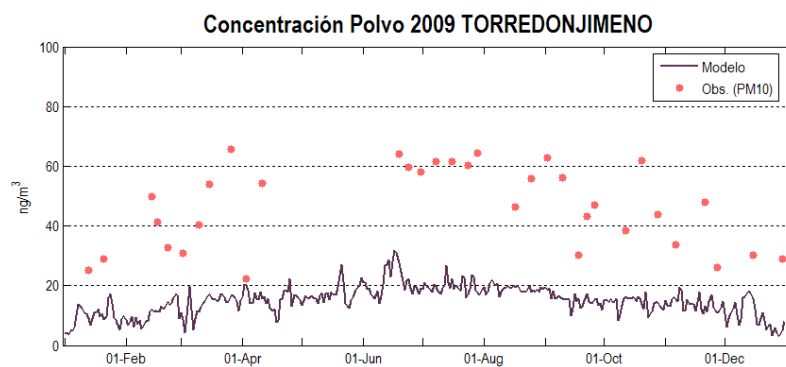


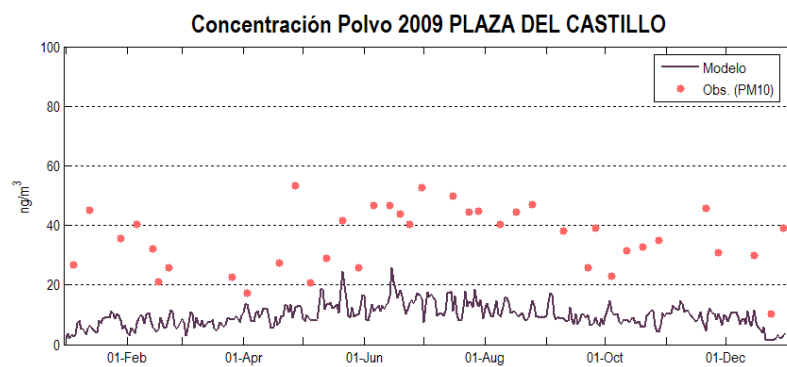
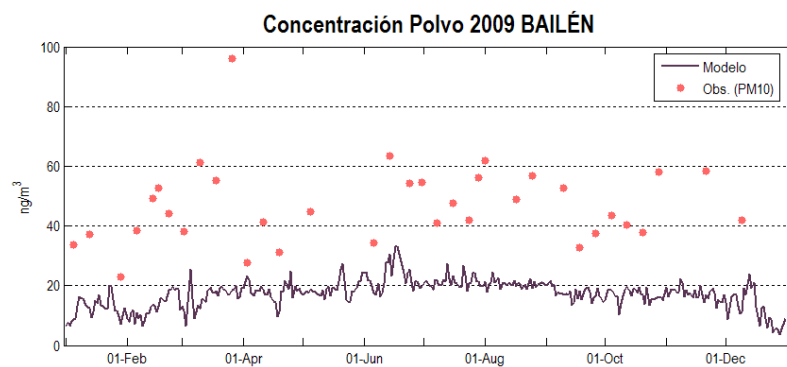
Concentración Polvo 2009 MONTSENY











ANEXO G

Estadísticas por estaciones en SP02

Tabla G.1. Valores estadísticos de Pb para cada simulación calculados para SP02 en las distintas estaciones de medida de calidad del aire (en ng/m³)

SIMUL.	ESTACIÓN	MOD.	OBS.	σ_M	σ_O	BIAS	MFB	MFE	RMSE
[B]	Niembro	3.10	4.74	1.77	5.29	-1.647	-12%	58%	5.0
	Campisábalos	0.88	1.57	0.36	0.79	-0.692	-53%	59%	1.1
	San Pablo M.	0.55	1.20	0.40	0.40	-0.646	-85%	85%	0.7
	Víznar	0.58	1.86	0.25	1.36	-1.280	-91%	91%	1.8
	Els Torms	0.97	3.14	0.37	2.03	-2.175	-91%	91%	2.8
	Mahón	0.65	2.00	0.24	0.93	-1.347	-91%	95%	1.7
	Montseny	5.74	2.68	2.37	1.80	3.053	78%	81%	3.8
	Alcalá de G.	5.43	8.61	2.21	7.34	-3.183	-25%	67%	7.9
	Carranque	1.67	4.85	1.28	2.08	-3.179	-102%	105%	3.7
	Lepanto	0.93	9.12	0.71	5.67	-8.182	-153%	153%	9.9
	Príncipes	4.31	13.16	3.00	22.30	-8.853	-68%	89%	24.0
	Ronda del V.	0.72	4.20	0.50	2.90	-3.482	-131%	131%	4.5
	San Fernando	4.29	4.40	2.96	3.36	-0.109	-6%	58%	3.6
[F+C]	Niembro	2.52	4.74	1.29	5.29	-2.223	-27%	65%	5.4
	Campisábalos	0.71	1.57	0.30	0.79	-0.858	-71%	74%	1.2
	San Pablo M.	0.42	1.20	0.28	0.40	-0.785	-105%	105%	0.8
	Víznar	0.45	1.86	0.19	1.36	-1.411	-109%	109%	1.9
	Els Torms	0.76	3.14	0.31	2.03	-2.382	-109%	109%	3.0
	Mahón	0.51	2.00	0.19	0.93	-1.488	-108%	108%	1.8
	Montseny	4.70	2.68	1.95	1.80	2.018	61%	67%	2.8
	Alcalá de G.	4.84	8.61	1.92	7.34	-3.775	-34%	68%	8.1
	Carranque	1.28	4.85	0.93	2.08	-3.566	-118%	119%	4.0
	Lepanto	0.73	9.12	0.57	5.67	-8.385	-162%	162%	10.1
	Príncipes	3.82	13.16	2.62	22.30	-9.344	-76%	94%	24.2
	Ronda del V.	0.57	4.20	0.39	2.90	-3.631	-142%	142%	4.6
	San Fernando	3.54	4.40	2.41	3.36	-0.863	-25%	62%	3.5
[F _N +C _N]	Niembro	2.84	4.74	1.36	5.29	-1.909	-16%	60%	5.2
	Campisábalos	1.31	1.57	0.34	0.79	-0.253	-10%	35%	0.8
	San Pablo M.	1.11	1.20	0.34	0.40	-0.087	-7%	10%	0.1
	Víznar	0.78	1.86	0.21	1.36	-1.075	-61%	65%	1.8
	Els Torms	1.68	3.14	0.15	2.03	-1.459	-36%	68%	2.5
	Mahón	0.89	2.00	0.13	0.93	-1.110	-62%	67%	1.5
	Montseny	5.37	2.68	1.86	1.80	2.689	75%	79%	3.3
	Alcalá de G.	5.77	8.61	1.93	7.34	-2.841	-17%	63%	7.8
	Carranque	1.81	4.85	1.05	2.08	-3.039	-91%	94%	3.6
	Lepanto	1.62	9.12	0.70	5.67	-7.499	-123%	123%	9.4
	Príncipes	4.68	13.16	2.61	22.30	-8.480	-58%	79%	23.8
	Ronda del V.	1.20	4.20	0.53	2.90	-3.000	-97%	100%	4.2
	San Fernando	4.35	4.40	2.34	3.36	-0.047	3%	50%	3.3

Tabla G.2. Valores estadísticos de Cd para cada simulación calculados para SP02 en las distintas estaciones de medida de calidad del aire (en ng/m³)

SIMUL.	ESTACIÓN	MOD.	OBS.	σ_M	σ_O	BIAS	MFB	MFE	RMSE
[B]	Niembro	0.19	0.07	0.11	0.09	0.117	104%	109%	0.2
	Campisábalos	0.03	0.03	0.01	0.03	-0.003	4%	53%	0.0
	San Pablo M.	0.02	0.03	0.01	0.05	-0.011	14%	80%	0.1
	Víznar	0.01	0.05	0.01	0.07	-0.036	-48%	77%	0.1
	Els Torms	0.04	0.05	0.02	0.04	-0.014	-8%	40%	0.0
	Mahón	0.04	0.06	0.02	0.03	-0.023	-42%	50%	0.0
	Montseny	0.23	0.08	0.09	0.05	0.144	94%	96%	0.2
	Alcalá de G.	0.19	0.20	0.08	0.16	-0.013	9%	51%	0.2
	Carranque	0.04	0.12	0.03	0.20	-0.078	-53%	88%	0.2
	Lepanto	0.04	0.47	0.03	0.42	-0.437	-146%	152%	0.6
	Príncipes	0.16	0.30	0.11	0.38	-0.148	-34%	71%	0.4
	Ronda del V.	0.03	0.07	0.02	0.05	-0.039	-65%	91%	0.1
	San Fernando	0.14	0.11	0.10	0.08	0.034	23%	63%	0.1
[F+C]	Niembro	0.15	0.07	0.08	0.09	0.081	90%	97%	0.1
	Campisábalos	0.02	0.03	0.01	0.03	-0.010	-21%	49%	0.0
	San Pablo M.	0.01	0.03	0.01	0.05	-0.015	-9%	74%	0.1
	Víznar	0.01	0.05	0.01	0.07	-0.039	-66%	74%	0.1
	Els Torms	0.03	0.05	0.01	0.04	-0.023	-36%	50%	0.0
	Mahón	0.03	0.06	0.01	0.03	-0.030	-61%	66%	0.0
	Montseny	0.18	0.08	0.07	0.05	0.094	74%	81%	0.1
	Alcalá de G.	0.16	0.20	0.06	0.16	-0.042	-5%	50%	0.2
	Carranque	0.03	0.12	0.02	0.20	-0.087	-72%	92%	0.2
	Lepanto	0.03	0.47	0.02	0.42	-0.446	-156%	161%	0.6
	Príncipes	0.13	0.30	0.09	0.38	-0.170	-47%	77%	0.4
	Ronda del V.	0.02	0.07	0.01	0.05	-0.045	-83%	97%	0.1
	San Fernando	0.12	0.11	0.09	0.08	0.013	5%	63%	0.1
[F _N +C _N]	Niembro	0.16	0.07	0.08	0.09	0.087	94%	100%	0.1
	Campisábalos	0.03	0.03	0.01	0.03	0.002	27%	57%	0.0
	San Pablo M.	0.03	0.03	0.01	0.05	0.000	58%	98%	0.1
	Víznar	0.02	0.05	0.01	0.07	-0.032	-29%	78%	0.1
	Els Torms	0.05	0.05	0.01	0.04	-0.005	16%	53%	0.0
	Mahón	0.04	0.06	0.01	0.03	-0.022	-36%	44%	0.0
	Montseny	0.19	0.08	0.07	0.05	0.107	82%	86%	0.1
	Alcalá de G.	0.18	0.20	0.06	0.16	-0.023	6%	50%	0.2
	Carranque	0.04	0.12	0.02	0.20	-0.076	-47%	84%	0.2
	Lepanto	0.05	0.47	0.02	0.42	-0.428	-132%	140%	0.6
	Príncipes	0.15	0.30	0.09	0.38	-0.152	-32%	68%	0.4
	Ronda del V.	0.03	0.07	0.02	0.05	-0.033	-43%	78%	0.1
	San Fernando	0.13	0.11	0.09	0.08	0.029	25%	60%	0.1

Tabla G.3. Valores estadísticos de As para cada simulación calculados para SP02 en las distintas estaciones de medida de calidad del aire (en ng/m³)

SIMUL.	ESTACIÓN	MOD.	OBS.	σ_M	σ_O	BIAS	MFB	MFE	RMSE
[B]	Niembro	0.08	0.18	0.04	0.12	-0.096	-64%	67%	0.1
	Campisábalos	0.05	0.15	0.03	0.15	-0.101	-88%	95%	0.2
	San Pablo M.	0.03	0.17	0.03	0.08	-0.132	-130%	130%	0.2
	Víznar	0.03	0.14	0.02	0.08	-0.112	-124%	124%	0.2
	Els Torms	0.03	0.15	0.02	0.12	-0.122	-123%	123%	0.2
	Mahón	0.06	0.14	0.03	0.06	-0.077	-77%	77%	0.1
	Montseny	0.11	0.22	0.04	0.13	-0.110	-51%	64%	0.2
	Alcalá de G.	0.47	1.10	0.29	0.66	-0.632	-72%	79%	0.9
	Carranque	0.09	0.72	0.07	0.53	-0.627	-150%	150%	0.8
	Lepanto	0.09	0.64	0.10	0.31	-0.550	-145%	153%	0.6
	Príncipes	0.40	1.72	0.37	2.09	-1.319	-99%	121%	2.5
	Ronda del V.	0.07	0.40	0.07	0.23	-0.330	-140%	140%	0.4
	San Fernando	0.35	0.54	0.37	0.53	-0.187	-67%	93%	0.5
[F+C]	Niembro	0.06	0.18	0.03	0.12	-0.124	-96%	96%	0.2
	Campisábalos	0.03	0.15	0.02	0.15	-0.122	-126%	128%	0.2
	San Pablo M.	0.02	0.17	0.02	0.08	-0.149	-159%	159%	0.2
	Víznar	0.02	0.14	0.01	0.08	-0.124	-150%	150%	0.2
	Els Torms	0.02	0.15	0.01	0.12	-0.136	-152%	152%	0.2
	Mahón	0.04	0.14	0.02	0.06	-0.097	-107%	107%	0.1
	Montseny	0.07	0.22	0.03	0.13	-0.148	-84%	90%	0.2
	Alcalá de G.	0.26	1.10	0.16	0.66	-0.847	-114%	114%	1.1
	Carranque	0.05	0.72	0.03	0.53	-0.669	-170%	170%	0.8
	Lepanto	0.05	0.64	0.05	0.31	-0.594	-164%	167%	0.7
	Príncipes	0.22	1.72	0.21	2.09	-1.495	-128%	138%	2.6
	Ronda del V.	0.04	0.40	0.03	0.23	-0.363	-165%	165%	0.4
	San Fernando	0.22	0.54	0.23	0.53	-0.320	-99%	107%	0.5
[F _N +C _N]	Niembro	0.15	0.18	0.12	0.12	-0.033	-23%	46%	0.1
	Campisábalos	0.20	0.15	0.06	0.15	0.056	53%	70%	0.2
	San Pablo M.	0.25	0.17	0.05	0.08	0.081	45%	49%	0.1
	Víznar	0.12	0.14	0.05	0.08	-0.019	-8%	63%	0.1
	Els Torms	0.31	0.15	0.08	0.12	0.151	72%	87%	0.2
	Mahón	0.16	0.14	0.03	0.06	0.023	20%	37%	0.1
	Montseny	0.28	0.22	0.07	0.13	0.061	37%	56%	0.2
	Alcalá de G.	0.55	1.10	0.17	0.66	-0.557	-49%	68%	0.9
	Carranque	0.22	0.72	0.12	0.53	-0.502	-97%	103%	0.7
	Lepanto	0.33	0.64	0.10	0.31	-0.317	-52%	74%	0.4
	Príncipes	0.49	1.72	0.24	2.09	-1.227	-70%	91%	2.4
	Ronda del V.	0.23	0.40	0.09	0.23	-0.167	-41%	58%	0.3
	San Fernando	0.48	0.54	0.26	0.53	-0.065	-4%	56%	0.5

Tabla G.4. Valores estadísticos de Ni para cada simulación calculados para SP02 en las distintas estaciones de medida de calidad del aire (en ng/m³)

SIMUL.	ESTACIÓN	MOD.	OBS.	σ_M	σ_O	BIAS	MFB	MFE	RMSE
[B]	Niembro	0.68	1.73	0.44	2.23	-1.048	-70%	76%	2.4
	Campisábalos	0.25	0.63	0.18	0.41	-0.379	-86%	89%	0.6
	San Pablo M.	0.27	1.75	0.13	2.30	-1.472	-109%	109%	2.7
	Víznar	0.31	1.72	0.15	0.87	-1.406	-126%	126%	1.7
	Els Torms	0.69	1.85	0.58	2.33	-1.160	-50%	59%	2.7
	Mahón	1.41	2.02	0.85	2.07	-0.608	-7%	46%	2.5
	Montseny	2.16	1.18	0.88	0.67	0.971	63%	64%	1.2
	Alcalá de G.	2.02	2.68	0.77	0.92	-0.664	-29%	46%	1.3
	Carranque	0.85	6.48	0.43	4.10	-5.639	-142%	142%	6.8
	Lepanto	0.53	2.53	0.31	1.68	-1.997	-114%	115%	2.6
	Príncipes	1.60	4.06	1.01	2.87	-2.458	-69%	83%	3.8
	Ronda del V.	0.47	1.59	0.21	1.41	-1.117	-85%	94%	1.8
	San Fernando	1.94	4.08	1.06	2.26	-2.143	-66%	76%	3.1
[F+C]	Niembro	0.47	1.73	0.29	2.23	-1.255	-96%	101%	2.5
	Campisábalos	0.16	0.63	0.10	0.41	-0.467	-114%	114%	0.6
	San Pablo M.	0.19	1.75	0.09	2.30	-1.560	-131%	131%	2.8
	Víznar	0.23	1.72	0.10	0.87	-1.493	-142%	142%	1.8
	Els Torms	0.53	1.85	0.43	2.33	-1.322	-72%	74%	2.7
	Mahón	1.10	2.02	0.71	2.07	-0.917	-31%	48%	2.5
	Montseny	1.67	1.18	0.68	0.67	0.486	40%	48%	0.8
	Alcalá de G.	1.63	2.68	0.60	0.92	-1.054	-49%	54%	1.5
	Carranque	0.62	6.48	0.32	4.10	-5.861	-155%	155%	7.1
	Lepanto	0.37	2.53	0.22	1.68	-2.159	-134%	134%	2.7
	Príncipes	1.31	4.06	0.84	2.87	-2.750	-84%	96%	3.9
	Ronda del V.	0.35	1.59	0.15	1.41	-1.241	-105%	110%	1.9
	San Fernando	1.50	4.08	0.89	2.26	-2.586	-87%	92%	3.4
[F _N +C _N]	Niembro	0.69	1.73	0.41	2.23	-1.040	-68%	76%	2.3
	Campisábalos	0.60	0.63	0.19	0.41	-0.031	3%	36%	0.5
	San Pablo M.	0.76	1.75	0.14	2.30	-0.989	-25%	60%	2.4
	Víznar	0.48	1.72	0.20	0.87	-1.241	-97%	97%	1.6
	Els Torms	1.23	1.85	0.33	2.33	-0.614	19%	71%	2.5
	Mahón	1.38	2.02	0.66	2.07	-0.638	-5%	47%	2.4
	Montseny	2.18	1.18	0.62	0.67	0.994	68%	69%	1.2
	Alcalá de G.	2.35	2.68	0.62	0.92	-0.334	-11%	35%	1.1
	Carranque	1.03	6.48	0.42	4.10	-5.453	-128%	129%	6.7
	Lepanto	1.06	2.53	0.32	1.68	-1.475	-59%	78%	2.3
	Príncipes	1.97	4.06	0.88	2.87	-2.092	-49%	66%	3.5
	Ronda del V.	0.84	1.59	0.25	1.41	-0.745	-35%	61%	1.6
	San Fernando	2.13	4.08	0.93	2.26	-1.954	-56%	67%	2.9

Tabla G.5. Valores estadísticos de Cu para cada simulación calculados para SP02 en las distintas estaciones de medida de calidad del aire (en ng/m³)

SIMUL.	ESTACIÓN	MOD.	OBS.	σ_M	σ_O	BIAS	MFB	MFE	RMSE
[B]	Niembro	1.21	60.45	0.77	64.25	-59.245	-184%	184%	87.3
	Campisábalos	0.64	2.34	0.31	1.45	-1.701	-102%	103%	2.2
	San Pablo M.	0.60	11.07	0.34	4.75	-10.469	-174%	174%	11.6
	Víznar	0.67	8.70	0.28	6.08	-8.026	-149%	149%	10.2
	Els Torms	1.23	22.86	0.68	7.37	-21.634	-180%	180%	22.7
	Montseny	4.65	4.93	1.94	3.23	-0.284	9%	53%	3.2
	Alcalá de G.	4.93	29.36	2.28	18.24	-24.430	-130%	130%	30.7
	Carranque	2.49	27.10	1.11	13.08	-24.609	-162%	162%	27.8
	Lepanto	1.35	126.24	0.83	112.71	-124.887	-192%	192%	168.2
	Príncipes	4.21	35.05	3.16	11.55	-30.838	-155%	155%	33.2
	Ronda del V.	1.05	34.73	0.53	30.00	-33.678	-184%	184%	45.1
	San Fernando	3.56	28.35	2.94	19.64	-24.787	-153%	153%	30.9
[F+C]	Niembro	0.81	60.45	0.47	64.25	-59.643	-189%	189%	87.6
	Campisábalos	0.36	2.34	0.19	1.45	-1.978	-137%	137%	2.5
	San Pablo M.	0.38	11.07	0.21	4.75	-10.693	-183%	183%	11.8
	Víznar	0.45	8.70	0.17	6.08	-8.252	-164%	164%	10.3
	Els Torms	0.88	22.86	0.52	7.37	-21.987	-185%	185%	23.1
	Montseny	3.36	4.93	1.42	3.23	-1.577	-21%	54%	3.5
	Alcalá de G.	3.90	29.36	1.78	18.24	-25.460	-141%	141%	31.4
	Carranque	1.95	27.10	0.92	13.08	-25.149	-170%	170%	28.3
	Lepanto	0.91	126.24	0.58	112.71	-125.326	-195%	195%	168.5
	Príncipes	3.36	35.05	2.65	11.55	-31.691	-163%	163%	33.9
	Ronda del V.	0.76	34.73	0.39	30.00	-33.966	-188%	188%	45.3
	San Fernando	2.90	28.35	2.56	19.64	-25.447	-161%	161%	31.5
[F_N+C_N]	Niembro	0.98	60.45	0.55	64.25	-59.470	-187%	187%	87.4
	Campisábalos	0.72	2.34	0.24	1.45	-1.616	-91%	92%	2.2
	San Pablo M.	0.86	11.07	0.26	4.75	-10.215	-165%	165%	11.3
	Víznar	0.66	8.70	0.25	6.08	-8.043	-150%	150%	10.2
	Els Torms	1.47	22.86	0.38	7.37	-21.392	-175%	175%	22.5
	Montseny	3.78	4.93	1.37	3.23	-1.158	-8%	51%	3.4
	Alcalá de G.	4.51	29.36	1.77	18.24	-24.859	-134%	134%	31.0
	Carranque	2.28	27.10	0.95	13.08	-24.821	-165%	165%	28.0
	Lepanto	1.48	126.24	0.62	112.71	-124.761	-191%	191%	168.1
	Príncipes	3.91	35.05	2.64	11.55	-31.140	-157%	157%	33.4
	Ronda del V.	1.17	34.73	0.46	30.00	-33.555	-182%	182%	45.0
	San Fernando	3.42	28.35	2.49	19.64	-24.927	-152%	152%	31.1

Tabla G.6. Valores estadísticos de Cr para cada simulación calculados para SP02 en las distintas estaciones de medida de calidad del aire (en ng/m³)

SIMUL.	ESTACIÓN	MOD.	OBS.	σ_M	σ_o	BIAS	MFB	MFE	RMSE
[B]	Niembro	0.25	0.85	0.17	0.38	-0.595	-113%	113%	0.7
	Campisábalos	0.08	0.92	0.07	0.66	-0.835	-165%	165%	1.1
	San Pablo M.	0.05	6.42	0.02	0.65	-6.376	-197%	197%	6.4
	Víznar	0.06	0.78	0.03	0.00	-0.712	-171%	171%	0.7
	Els Torms	0.17	0.78	0.09	0.00	-0.601	-129%	129%	0.6
	Montseny	0.82	1.05	0.34	0.68	-0.231	-8%	54%	0.7
	Alcalá de G.	0.56	2.57	0.21	1.17	-2.003	-118%	118%	2.3
	Carranque	0.14	3.66	0.05	1.43	-3.520	-182%	182%	3.8
	Lepanto	0.10	2.83	0.05	1.35	-2.732	-183%	183%	3.1
	Príncipes	0.42	4.04	0.25	1.51	-3.614	-158%	158%	3.9
	Ronda del V.	0.08	2.42	0.04	1.48	-2.337	-175%	175%	2.8
	San Fernando	0.18	2.72	0.09	1.63	-2.537	-170%	170%	3.0
[F+C]	Niembro	0.16	0.85	0.10	0.38	-0.688	-138%	138%	0.8
	Campisábalos	0.05	0.92	0.03	0.66	-0.873	-179%	179%	1.1
	San Pablo M.	0.03	6.42	0.01	0.65	-6.393	-198%	198%	6.4
	Víznar	0.04	0.78	0.02	0.00	-0.735	-181%	181%	0.7
	Els Torms	0.12	0.78	0.07	0.00	-0.655	-148%	148%	0.7
	Montseny	0.62	1.05	0.26	0.68	-0.432	-33%	62%	0.8
	Alcalá de G.	0.49	2.57	0.19	1.17	-2.077	-126%	126%	2.4
	Carranque	0.10	3.66	0.04	1.43	-3.562	-187%	187%	3.8
	Lepanto	0.06	2.83	0.03	1.35	-2.769	-189%	189%	3.1
	Príncipes	0.36	4.04	0.22	1.51	-3.679	-164%	164%	4.0
	Ronda del V.	0.05	2.42	0.02	1.48	-2.364	-183%	183%	2.8
	San Fernando	0.13	2.72	0.07	1.63	-2.590	-178%	178%	3.1
[F_N+C_N]	Niembro	0.32	0.85	0.22	0.38	-0.533	-98%	99%	0.7
	Campisábalos	0.36	0.92	0.11	0.66	-0.557	-81%	81%	0.9
	San Pablo M.	0.44	6.42	0.07	0.65	-5.979	-174%	174%	6.0
	Víznar	0.22	0.78	0.09	0.00	-0.552	-113%	113%	0.6
	Els Torms	0.63	0.78	0.11	0.00	-0.142	-21%	24%	0.2
	Montseny	0.99	1.05	0.24	0.68	-0.063	13%	52%	0.7
	Alcalá de G.	1.01	2.57	0.23	1.17	-1.555	-75%	81%	2.0
	Carranque	0.39	3.66	0.17	1.43	-3.267	-156%	156%	3.6
	Lepanto	0.55	2.83	0.13	1.35	-2.279	-125%	125%	2.7
	Príncipes	0.83	4.04	0.31	1.51	-3.204	-127%	127%	3.5
	Ronda del V.	0.41	2.42	0.12	1.48	-2.007	-120%	132%	2.5
	San Fernando	0.58	2.72	0.34	1.63	-2.143	-122%	122%	2.7

Tabla G.7. Valores estadísticos de Zn para cada simulación calculados para SP02 en las distintas estaciones de medida de calidad del aire (en ng/m³)

SIMUL.	ESTACIÓN	MOD.	OBS.	σ_M	σ_O	BIAS	MFB	MFE	RMSE
[B]	Niembro	17.64	14.51	9.49	15.42	3.131	44%	67%	12.3
	Campisábalos	2.42	4.84	1.56	3.48	-2.415	-63%	70%	4.0
	San Pablo M.	0.73	7.67	0.34	1.26	-6.943	-165%	165%	7.1
	Víznar	0.78	2.90	0.46	0.85	-2.117	-117%	117%	2.3
	Els Torms	2.60	7.61	0.84	4.92	-5.013	-82%	82%	6.7
	Montseny	18.60	16.97	7.71	10.93	1.625	18%	45%	10.6
	Alcalá de G.	8.03	60.15	2.97	57.77	-52.120	-127%	127%	77.6
	Carranque	2.18	53.39	0.85	52.05	-51.205	-171%	171%	73.1
	Lepanto	1.81	169.62	1.01	184.00	-167.810	-189%	189%	248.9
	Príncipes	6.59	60.22	3.94	50.13	-53.623	-141%	146%	73.8
	Ronda del V.	1.26	44.20	0.68	46.33	-42.943	-179%	179%	63.1
	San Fernando	6.35	24.12	3.86	24.54	-17.773	-96%	98%	30.5
[F+C]	Niembro	14.44	14.51	7.48	15.42	-0.075	28%	66%	12.9
	Campisábalos	1.80	4.84	1.10	3.48	-3.034	-86%	87%	4.4
	San Pablo M.	0.51	7.67	0.23	1.26	-7.162	-175%	175%	7.3
	Víznar	0.55	2.90	0.29	0.85	-2.348	-136%	136%	2.5
	Els Torms	1.93	7.61	0.66	4.92	-5.684	-104%	104%	7.3
	Montseny	15.09	16.97	6.33	10.93	-1.877	-2%	44%	10.4
	Alcalá de G.	6.99	60.15	2.63	57.77	-53.158	-134%	134%	78.3
	Carranque	1.67	53.39	0.65	52.05	-51.719	-178%	178%	73.5
	Lepanto	1.28	169.62	0.70	184.00	-168.339	-192%	192%	249.3
	Príncipes	5.66	60.22	3.51	50.13	-54.555	-147%	152%	74.5
	Ronda del V.	0.91	44.20	0.45	46.33	-43.292	-184%	184%	63.3
	San Fernando	5.44	24.12	3.54	24.54	-18.684	-108%	109%	31.0
[F_N+C_N]	Niembro	14.91	14.51	7.58	15.42	0.398	31%	66%	12.8
	Campisábalos	2.76	4.84	1.17	3.48	-2.074	-43%	54%	3.7
	San Pablo M.	1.77	7.67	0.40	1.26	-5.902	-124%	124%	6.1
	Víznar	1.11	2.90	0.49	0.85	-1.791	-91%	91%	2.0
	Els Torms	3.49	7.61	0.42	4.92	-4.122	-52%	62%	6.3
	Montseny	16.21	16.97	6.19	10.93	-0.760	7%	42%	10.2
	Alcalá de G.	8.57	60.15	2.69	57.77	-51.583	-122%	122%	77.3
	Carranque	2.51	53.39	0.88	52.05	-50.875	-168%	168%	72.9
	Lepanto	2.78	169.62	0.90	184.00	-166.834	-182%	182%	248.3
	Príncipes	7.06	60.22	3.59	50.13	-53.161	-138%	143%	73.5
	Ronda del V.	1.94	44.20	0.74	46.33	-42.266	-167%	167%	62.6
	San Fernando	6.71	24.12	3.55	24.54	-17.411	-88%	93%	30.5

Tabla G.8. Valores estadísticos de Se para cada simulación calculados para SP02 en las distintas estaciones de medida de calidad del aire (en ng/m³)

SIMUL.	ESTACIÓN	MOD.	OBS.	σ_M	σ_O	BIAS	MFB	MFE	RMSE
[B]	Montseny	3.26	0.25	1.42	0.15	3.009	170%	170%	3.3
	Alcalá de G.	3.42	1.95	1.50	2.19	1.469	84%	99%	2.6
	Carranque	0.15	0.50	0.09	0.35	-0.351	-85%	105%	0.5
	Lepanto	0.19	0.46	0.14	0.38	-0.264	-58%	80%	0.5
	Príncipes	2.31	6.70	1.52	19.73	-4.393	45%	126%	20.5
	Ronda del V.	0.14	4.25	0.08	16.70	-4.110	-29%	95%	17.2
	San Fernando	0.47	0.51	0.39	0.30	-0.042	-22%	83%	0.5
[F+C]	Montseny	2.65	0.25	1.15	0.15	2.398	164%	164%	2.6
	Alcalá de G.	3.10	1.95	1.40	2.19	1.154	77%	97%	2.4
	Carranque	0.10	0.50	0.06	0.35	-0.403	-110%	123%	0.5
	Lepanto	0.12	0.46	0.09	0.38	-0.334	-92%	102%	0.5
	Príncipes	2.07	6.70	1.40	19.73	-4.631	37%	125%	20.5
	Ronda del V.	0.09	4.25	0.06	16.70	-4.155	-54%	103%	17.2
	San Fernando	0.38	0.51	0.34	0.30	-0.134	-41%	88%	0.4
[F_N+C_N]	Montseny	2.65	0.25	1.15	0.15	2.406	164%	164%	2.7
	Alcalá de G.	3.12	1.95	1.40	2.19	1.166	78%	97%	2.4
	Carranque	0.11	0.50	0.06	0.35	-0.396	-106%	119%	0.5
	Lepanto	0.13	0.46	0.09	0.38	-0.322	-84%	96%	0.5
	Príncipes	2.08	6.70	1.39	19.73	-4.620	38%	125%	20.5
	Ronda del V.	0.10	4.25	0.06	16.70	-4.147	-48%	101%	17.2
	San Fernando	0.39	0.51	0.33	0.30	-0.125	-37%	86%	0.4

ANEXO H

Fuentes puntuales de emisión

Tabla H.1. Localización y magnitud de las fuentes puntuales de emisión de Pb para el año 2009

LONGITUD	LATITUD.	EMIS (Mg)	SNAP	LONGITUD	LATITUD.	EMIS (Mg)	SNAP
-17.767	28.667	7.34E-02	1	-6.336	38.562	1.31E+00	3
-16.491	28.084	3.61E-01	1	-6.124	36.685	8.86E-01	3
-16.375	28.350	2.78E-01	1	-5.930	43.580	8.18E-02	3
-16.260	28.450	1.25E-01	1	-5.889	37.303	1.36E+00	3
-15.442	27.917	2.93E-01	1	-5.833	37.334	1.85E+00	3
-15.425	28.030	3.83E-01	1	-5.750	43.517	1.54E+01	3
-13.843	28.503	1.11E-01	1	-5.569	42.604	2.18E+00	3
-13.515	28.978	2.20E-01	1	-4.082	43.360	1.37E-02	3
-8.500	43.317	4.65E-03	1	-4.058	43.358	1.17E-02	3
-8.440	43.352	1.72E-01	1	-4.039	43.363	1.14E-01	3
-8.408	43.219	1.21E-01	1	-4.007	40.903	5.86E-01	3
-7.835	43.450	4.57E-01	1	-3.751	43.422	7.90E-04	3
-6.902	37.186	9.63E-02	1	-3.699	42.342	2.97E+00	3
-6.589	42.550	2.03E-02	1	-3.325	40.508	1.73E-01	3
-6.517	42.833	3.01E-03	1	-3.260	40.561	6.44E-01	3
-6.383	43.283	1.31E-02	1	-3.260	40.562	2.27E+00	3
-5.933	43.583	1.53E-02	1	-3.256	40.565	6.40E-01	3
-5.871	43.312	1.14E-02	1	-3.167	37.417	2.58E-03	3
-5.767	43.267	2.29E-01	1	-3.114	43.211	2.59E-03	3
-5.750	43.517	6.94E-03	1	-3.003	43.323	4.79E-01	3
-5.725	43.550	2.81E-02	1	-2.961	43.145	9.23E-02	3
-5.699	43.309	9.26E-03	1	-2.948	43.147	3.05E+00	3
-5.617	42.783	8.36E-03	1	-2.670	43.185	7.63E-02	3
-5.414	36.187	2.20E-02	1	-1.663	42.128	9.21E-02	3
-5.393	36.208	3.07E-01	1	-1.392	42.221	8.84E-01	3
-5.305	35.889	5.89E-02	1	-1.281	42.586	5.73E-03	3
-4.935	38.113	6.31E-03	1	-0.958	38.715	2.39E+00	3
-4.840	42.817	9.16E-03	1	-0.894	41.612	1.98E+00	3
-4.122	38.649	4.47E-03	1	-0.822	41.692	2.01E-04	3
-4.042	38.670	3.06E-01	1	-0.584	38.887	1.74E-01	3
-4.031	38.667	6.20E-06	1	-0.548	38.916	1.80E-03	3
-3.853	39.942	2.61E-03	1	-0.533	38.906	9.54E-02	3
-3.100	43.333	3.24E-01	1	-0.246	39.644	6.22E-02	3
-3.056	43.336	7.62E-03	1	0.533	40.783	0.00E+00	3
-2.948	35.288	5.50E-02	1	1.165	41.379	1.23E+00	3
-1.917	36.981	4.19E-02	1	1.301	41.351	3.76E-01	3
-1.909	43.324	3.99E-03	1	1.580	41.257	5.93E-02	3
-0.924	37.568	7.73E-02	1	2.085	41.356	1.70E-01	3
-0.800	40.783	6.09E-03	1	2.086	41.605	2.67E+00	3
-0.387	40.996	3.27E-02	1	2.156	41.448	1.86E+00	3
0.002	39.947	6.47E-03	1	2.227	41.430	1.91E-01	3
1.183	41.111	5.94E-03	1	2.326	41.524	1.13E-01	3
1.217	41.100	2.06E-02	1	-5.933	43.583	2.61E-03	4
1.217	41.175	3.77E-01	1	-5.750	43.517	6.05E-03	4
1.431	38.922	2.17E-01	1	-8.670	42.416	4.16E-02	9
1.850	42.167	8.73E-03	1	-8.442	43.174	9.74E-03	9
3.086	39.806	7.19E-02	1	-3.611	43.433	4.17E-02	9
4.260	39.898	5.32E-02	1	-3.599	40.336	1.20E-02	9
-15.411	27.992	5.49E-01	3	-2.970	43.250	2.90E-02	9
-8.670	42.416	3.07E-02	3	-2.938	35.305	1.54E-03	9
-8.437	42.349	5.05E-03	3	1.178	41.160	2.15E-03	9
-7.722	42.082	5.13E-01	3	1.260	41.120	4.97E-03	9
-7.474	43.701	2.52E-02	3	2.229	41.414	6.70E-02	9
-7.463	43.702	3.83E-01	3	2.442	41.574	1.20E-02	9
-7.441	42.684	2.28E-03	3	2.683	39.645	2.77E-03	9
-6.958	37.225	3.84E+01	3	2.832	42.026	2.49E-03	9
-6.917	37.267	2.65E-02	3	5.815	43.493	3.36E-03	9
-6.733	43.533	3.82E-02	3				

Tabla H.2. Localización y magnitud de las fuentes puntuales de emisión de Cd para el año 2009

LONGITUD	LATITUD.	EMIS (Mg)	SNAP	LONGITUD	LATITUD.	EMIS (Mg)	SNAP
-17.767	28.667	5.65E-02	1	-6.124	36.685	1.11E-02	3
-16.491	28.084	2.78E-01	1	-5.930	43.580	1.39E-02	3
-16.375	28.350	2.14E-01	1	-5.889	37.303	1.70E-02	3
-16.260	28.450	9.64E-02	1	-5.833	37.334	2.31E-02	3
-15.442	27.917	2.26E-01	1	-5.750	43.517	1.77E-01	3
-15.425	28.030	2.95E-01	1	-5.569	42.604	2.72E-02	3
-13.843	28.503	8.51E-02	1	-4.082	43.360	2.33E-03	3
-13.515	28.978	1.69E-01	1	-4.058	43.358	2.99E-04	3
-8.500	43.317	3.58E-03	1	-4.039	43.363	2.56E-03	3
-8.440	43.352	1.32E-01	1	-4.007	40.903	7.33E-03	3
-8.408	43.219	1.68E-02	1	-3.751	43.422	3.95E-04	3
-7.835	43.450	6.74E-02	1	-3.699	42.342	3.72E-02	3
-6.902	37.186	7.69E-02	1	-3.325	40.508	2.16E-03	3
-6.589	42.550	9.71E-03	1	-3.260	40.561	8.05E-03	3
-6.517	42.833	1.70E-03	1	-3.260	40.562	2.84E-02	3
-6.383	43.283	8.22E-03	1	-3.256	40.565	8.00E-03	3
-5.933	43.583	0.00E+00	1	-3.167	37.417	1.98E-03	3
-5.871	43.312	5.64E-03	1	-3.114	43.211	1.99E-03	3
-5.767	43.267	2.75E-03	1	-3.003	43.323	5.99E-03	3
-5.750	43.517	0.00E+00	1	-2.961	43.145	1.57E-02	3
-5.725	43.550	1.34E-02	1	-2.948	43.147	3.81E-02	3
-5.699	43.309	3.99E-03	1	-2.670	43.185	6.16E-03	3
-5.617	42.783	4.27E-03	1	-1.663	42.128	1.57E-02	3
-5.414	36.187	3.19E-03	1	-1.392	42.221	1.10E-02	3
-5.393	36.208	2.36E-01	1	-1.281	42.586	4.40E-03	3
-5.305	35.889	4.53E-02	1	-0.958	38.715	2.98E-02	3
-4.935	38.113	2.89E-03	1	-0.894	41.612	2.47E-02	3
-4.840	42.817	3.57E-03	1	-0.822	41.692	1.54E-04	3
-4.122	38.649	3.22E-03	1	-0.584	38.887	2.18E-03	3
-4.042	38.670	2.35E-01	1	-0.548	38.916	2.25E-05	3
-4.031	38.667	4.50E-06	1	-0.533	38.906	1.19E-03	3
-3.853	39.942	2.01E-03	1	-0.246	39.644	1.06E-02	3
-3.100	43.333	2.49E-01	1	1.165	41.379	1.53E-02	3
-3.056	43.336	5.86E-03	1	1.301	41.351	4.70E-03	3
-2.948	35.288	4.23E-02	1	1.580	41.257	1.01E-02	3
-1.917	36.981	5.89E-03	1	2.085	41.356	2.13E-03	3
-1.909	43.324	5.77E-04	1	2.086	41.605	3.33E-02	3
-0.924	37.568	5.95E-02	1	2.156	41.448	2.33E-02	3
-0.800	40.783	2.38E-03	1	2.227	41.430	2.39E-03	3
-0.387	40.996	1.18E-02	1	2.326	41.524	1.41E-03	3
0.002	39.947	5.04E-03	1	-8.437	42.349	1.04E-02	4
1.183	41.111	2.03E-03	1	-5.933	43.583	0.00E+00	4
1.217	41.100	1.58E-02	1	-5.900	43.583	1.16E-02	4
1.217	41.175	2.90E-01	1	-5.750	43.517	2.43E-03	4
1.431	38.922	1.67E-01	1	-3.559	40.474	1.99E-03	8
1.850	42.167	3.93E-03	1	2.078	41.297	1.05E-03	8
3.086	39.806	3.98E-02	1	-8.670	42.416	2.77E-03	9
4.260	39.898	4.10E-02	1	-8.442	43.174	9.39E-04	9
-15.411	27.992	6.87E-03	3	-3.611	43.433	3.70E-03	9
-8.670	42.416	2.36E-02	3	-3.599	40.336	5.33E-03	9
-8.437	42.349	3.88E-03	3	-2.970	43.250	7.55E-04	9
-7.722	42.082	6.41E-03	3	-2.938	35.305	6.60E-04	9
-7.474	43.701	1.94E-02	3	1.178	41.160	2.15E-03	9
-7.463	43.702	2.95E-01	3	1.260	41.120	6.73E-04	9
-7.441	42.684	1.14E-03	3	2.229	41.414	8.23E-03	9
-6.958	37.225	1.79E+00	3	2.442	41.574	2.34E-03	9
-6.917	37.267	2.04E-02	3	2.683	39.645	1.03E-03	9
-6.733	43.533	2.94E-02	3	2.832	42.026	1.08E-04	9
-6.336	38.562	1.64E-02	3	5.815	43.493	6.60E-05	9

Tabla H.3. Localización y magnitud de las fuentes puntuales de emisión de As para el año 2009

LONGITUD	LATITUD.	EMIS (Mg)	SNAP	LONGITUD	LATITUD.	EMIS (Mg)	SNAP
-17.767	28.667	2.82E-02	1	-6.733	43.533	1.47E-02	3
-16.491	28.084	1.39E-01	1	-6.336	38.562	1.31E-02	3
-16.375	28.350	1.07E-01	1	-6.124	36.685	8.86E-03	3
-16.260	28.450	4.82E-02	1	-5.930	43.580	1.64E-02	3
-15.442	27.917	1.13E-01	1	-5.889	37.303	1.36E-02	3
-15.425	28.030	1.47E-01	1	-5.833	37.334	1.85E-02	3
-13.843	28.503	4.25E-02	1	-5.750	43.517	1.04E-02	3
-13.515	28.978	8.47E-02	1	-5.569	42.604	2.18E-02	3
-8.500	43.317	1.79E-03	1	-4.082	43.360	2.75E-03	3
-8.440	43.352	6.63E-02	1	-4.058	43.358	2.38E-03	3
-8.408	43.219	7.29E-02	1	-4.039	43.363	2.31E-02	3
-7.835	43.450	2.74E-01	1	-4.007	40.903	5.86E-03	3
-6.902	37.186	3.85E-02	1	-3.751	43.422	3.95E-04	3
-6.589	42.550	1.18E-01	1	-3.699	42.342	2.98E-02	3
-6.517	42.833	1.21E-02	1	-3.325	40.508	1.73E-03	3
-6.383	43.283	3.76E-02	1	-3.260	40.561	6.44E-03	3
-5.933	43.583	7.63E-04	1	-3.260	40.562	2.27E-02	3
-5.871	43.312	5.96E-02	1	-3.256	40.565	6.40E-03	3
-5.767	43.267	4.59E-02	1	-3.167	37.417	9.91E-04	3
-5.750	43.517	2.88E-04	1	-3.114	43.211	9.97E-04	3
-5.725	43.550	1.58E-01	1	-3.003	43.323	4.79E-03	3
-5.699	43.309	2.79E-02	1	-2.961	43.145	1.85E-02	3
-5.617	42.783	3.13E-02	1	-2.948	43.147	3.05E-02	3
-5.414	36.187	1.16E-01	1	-2.670	43.185	3.08E-03	3
-5.393	36.208	1.18E-01	1	-1.663	42.128	1.84E-02	3
-5.305	35.889	2.26E-02	1	-1.392	42.221	8.84E-03	3
-4.935	38.113	3.92E-02	1	-1.281	42.586	2.20E-03	3
-4.840	42.817	4.24E-02	1	-0.958	38.715	2.39E-02	3
-4.122	38.649	5.06E-03	1	-0.894	41.612	1.98E-02	3
-4.042	38.670	1.18E-01	1	-0.822	41.692	7.69E-05	3
-4.031	38.667	9.80E-06	1	-0.584	38.887	1.74E-03	3
-3.853	39.942	1.00E-03	1	-0.548	38.916	1.80E-05	3
-3.100	43.333	1.25E-01	1	-0.533	38.906	9.53E-04	3
-3.056	43.336	2.93E-03	1	-0.246	39.644	1.24E-02	3
-2.948	35.288	2.12E-02	1	1.165	41.379	1.23E-02	3
-1.917	36.981	2.22E-01	1	1.301	41.351	3.76E-03	3
-1.909	43.324	2.08E-02	1	1.580	41.257	1.19E-02	3
-0.924	37.568	2.98E-02	1	2.085	41.356	1.71E-03	3
-0.800	40.783	2.29E-02	1	2.086	41.605	2.67E-02	3
-0.387	40.996	1.61E-01	1	2.156	41.448	1.86E-02	3
0.002	39.947	2.67E-03	1	2.227	41.430	1.91E-03	3
1.183	41.111	1.86E-03	1	2.326	41.524	1.13E-03	3
1.217	41.100	7.91E-03	1	-5.933	43.583	1.36E-03	4
1.217	41.175	1.45E-01	1	-5.750	43.517	6.21E-04	4
1.431	38.922	8.36E-02	1	-8.670	42.416	1.39E-03	9
1.850	42.167	1.94E-02	1	-8.442	43.174	7.63E-03	9
3.086	39.806	1.50E-01	1	-3.611	43.433	1.91E-03	9
4.260	39.898	2.05E-02	1	-3.599	40.336	1.33E-02	9
-15.411	27.992	5.49E-03	3	-2.970	43.250	8.80E-04	9
-8.670	42.416	1.18E-02	3	-2.938	35.305	2.20E-04	9
-8.437	42.349	1.94E-03	3	1.178	41.160	2.45E-03	9
-7.722	42.082	5.13E-03	3	1.260	41.120	3.11E-03	9
-7.474	43.701	9.71E-03	3	2.229	41.414	4.82E-03	9
-7.463	43.702	1.47E-01	3	2.442	41.574	2.94E-03	9
-7.441	42.684	1.14E-03	3	2.683	39.645	0.00E+00	9
-6.958	37.225	8.33E+00	3	2.832	42.026	5.69E-03	9
-6.917	37.267	1.02E-02	3	5.815	43.493	3.19E-04	9

Tabla H.4. Localización y magnitud de las fuentes puntuales de emisión de Ni para el año 2009

LONGITUD	LATITUD.	EMIS (Mg)	SNAP	LONGITUD	LATITUD.	EMIS (Mg)	SNAP
-17.767	28.667	1.98E+00	1	-5.930	43.580	1.51E-02	3
-16.491	28.084	9.72E+00	1	-5.889	37.303	2.16E-01	3
-16.375	28.350	7.49E+00	1	-5.833	37.334	2.92E-01	3
-16.260	28.450	3.37E+00	1	-5.750	43.517	3.55E-01	3
-15.442	27.917	7.89E+00	1	-5.569	42.604	3.45E-01	3
-15.425	28.030	1.03E+01	1	-4.082	43.360	2.54E-03	3
-13.843	28.503	2.98E+00	1	-4.058	43.358	1.03E-02	3
-13.515	28.978	5.93E+00	1	-4.039	43.363	8.88E-02	3
-8.500	43.317	1.25E-01	1	-4.007	40.903	9.28E-02	3
-8.440	43.352	4.63E+00	1	-3.751	43.422	1.97E-02	3
-8.408	43.219	1.46E-01	1	-3.699	42.342	4.71E-01	3
-7.835	43.450	7.12E-01	1	-3.325	40.508	2.73E-02	3
-6.902	37.186	2.59E+00	1	-3.260	40.561	1.02E-01	3
-6.589	42.550	2.72E-01	1	-3.260	40.562	3.59E-01	3
-6.517	42.833	5.55E-02	1	-3.256	40.565	1.01E-01	3
-6.383	43.283	2.78E-01	1	-3.167	37.417	6.94E-02	3
-5.933	43.583	8.01E-03	1	-3.114	43.211	6.98E-02	3
-5.871	43.312	1.79E-01	1	-3.003	43.323	7.59E-02	3
-5.767	43.267	9.17E-02	1	-2.961	43.145	1.71E-02	3
-5.750	43.517	3.63E-03	1	-2.948	43.147	4.83E-01	3
-5.725	43.550	4.21E-01	1	-2.670	43.185	4.41E-02	3
-5.699	43.309	1.68E-01	1	-1.663	42.128	1.70E-02	3
-5.617	42.783	1.48E-01	1	-1.392	42.221	1.40E-01	3
-5.414	36.187	2.32E-01	1	-1.281	42.586	1.54E-01	3
-5.393	36.208	8.26E+00	1	-0.958	38.715	3.78E-01	3
-5.305	35.889	1.59E+00	1	-0.894	41.612	3.13E-01	3
-4.935	38.113	7.84E-02	1	-0.822	41.692	5.42E-03	3
-4.840	42.817	1.35E-01	1	-0.584	38.887	2.76E-02	3
-4.122	38.649	1.09E-01	1	-0.548	38.916	2.85E-04	3
-4.042	38.670	8.24E+00	1	-0.533	38.906	1.51E-02	3
-4.031	38.667	6.20E-06	1	-0.246	39.644	1.15E-02	3
-3.853	39.942	7.02E-02	1	0.533	40.783	0.00E+00	3
-3.100	43.333	8.73E+00	1	1.165	41.379	1.94E-01	3
-3.056	43.336	2.05E-01	1	1.301	41.351	5.95E-02	3
-2.948	35.288	1.48E+00	1	1.580	41.257	1.10E-02	3
-1.917	36.981	4.44E-01	1	2.085	41.356	2.70E-02	3
-1.909	43.324	4.23E-02	1	2.086	41.605	4.22E-01	3
-0.924	37.568	2.08E+00	1	2.156	41.448	2.95E-01	3
-0.800	40.783	4.58E-02	1	2.227	41.430	3.03E-02	3
-0.387	40.996	3.23E-01	1	2.326	41.524	1.79E-02	3
0.002	39.947	1.74E-01	1	-8.437	42.349	1.04E+00	4
1.183	41.111	3.14E-03	1	-5.933	43.583	1.65E-02	4
1.217	41.100	5.54E-01	1	-5.900	43.583	1.16E+00	4
1.217	41.175	1.01E+01	1	-5.750	43.517	1.21E-02	4
1.431	38.922	5.85E+00	1	-3.559	40.474	1.40E-02	8
1.850	42.167	5.37E-02	1	2.078	41.297	7.38E-03	8
3.086	39.806	1.53E+00	1	-8.670	42.416	1.39E-03	9
4.260	39.898	1.43E+00	1	-8.442	43.174	6.81E-03	9
-15.411	27.992	8.70E-02	3	-3.611	43.433	4.62E-03	9
-8.670	42.416	8.25E-01	3	-3.599	40.336	8.00E-03	9
-8.437	42.349	1.36E-01	3	-2.970	43.250	3.72E-03	9
-7.722	42.082	8.11E-02	3	-2.938	35.305	2.20E-04	9
-7.474	43.701	6.79E-01	3	1.178	41.160	1.95E-03	9
-7.463	43.702	1.03E+01	3	1.260	41.120	1.35E-03	9
-7.441	42.684	5.69E-02	3	2.229	41.414	6.41E-02	9
-6.958	37.225	1.28E+01	3	2.442	41.574	1.65E-03	9
-6.917	37.267	7.12E-01	3	2.683	39.645	2.59E-03	9
-6.733	43.533	1.03E+00	3	2.832	42.026	5.25E-04	9
-6.336	38.562	2.07E-01	3	5.815	43.493	1.43E-03	9
-6.124	36.685	1.40E-01	3				

Tabla H.5. Localización y magnitud de las fuentes puntuales de emisión de Cu para el año 2009

LONGITUD	LATITUD.	EMIS (Mg)	SNAP	LONGITUD	LATITUD.	EMIS (Mg)	SNAP
-17.767	28.667	5.65E-02	1	-6.124	36.685	4.43E-02	3
-16.491	28.084	2.78E-01	1	-5.930	43.580	1.43E-03	3
-16.375	28.350	2.14E-01	1	-5.889	37.303	6.81E-02	3
-16.260	28.450	9.64E-02	1	-5.833	37.334	9.23E-02	3
-15.442	27.917	2.26E-01	1	-5.750	43.517	1.21E+00	3
-15.425	28.030	2.95E-01	1	-5.569	42.604	1.09E-01	3
-13.843	28.503	8.51E-02	1	-4.082	43.360	2.41E-04	3
-13.515	28.978	1.69E-01	1	-4.058	43.358	4.76E-03	3
-8.500	43.317	3.58E-03	1	-4.039	43.363	4.62E-02	3
-8.440	43.352	1.32E-01	1	-4.007	40.903	2.93E-02	3
-8.408	43.219	1.46E-01	1	-3.751	43.422	3.95E-04	3
-7.835	43.450	5.47E-01	1	-3.699	42.342	1.49E-01	3
-6.902	37.186	7.41E-02	1	-3.325	40.508	8.63E-03	3
-6.589	42.550	2.37E-01	1	-3.260	40.561	3.22E-02	3
-6.517	42.833	2.43E-02	1	-3.260	40.562	1.13E-01	3
-6.383	43.283	7.53E-02	1	-3.256	40.565	3.20E-02	3
-5.933	43.583	6.10E-03	1	-3.167	37.417	1.98E-03	3
-5.871	43.312	1.19E-01	1	-3.114	43.211	1.99E-03	3
-5.767	43.267	9.17E-02	1	-3.003	43.323	2.40E-02	3
-5.750	43.517	2.73E-03	1	-2.961	43.145	1.62E-03	3
-5.725	43.550	3.17E-01	1	-2.948	43.147	1.52E-01	3
-5.699	43.309	5.59E-02	1	-2.670	43.185	5.10E-02	3
-5.617	42.783	6.27E-02	1	-1.663	42.128	1.61E-03	3
-5.414	36.187	2.32E-01	1	-1.392	42.221	4.42E-02	3
-5.393	36.208	2.36E-01	1	-1.281	42.586	4.40E-03	3
-5.305	35.889	4.53E-02	1	-0.958	38.715	1.19E-01	3
-4.935	38.113	7.84E-02	1	-0.894	41.612	9.90E-02	3
-4.840	42.817	8.49E-02	1	-0.822	41.692	1.54E-04	3
-4.122	38.649	1.01E-02	1	-0.584	38.887	8.72E-03	3
-4.042	38.670	2.35E-01	1	-0.548	38.916	9.00E-05	3
-3.853	39.942	2.01E-03	1	-0.533	38.906	4.77E-03	3
-3.100	43.333	2.49E-01	1	-0.246	39.644	1.08E-03	3
-3.056	43.336	5.86E-03	1	1.165	41.379	6.13E-02	3
-2.948	35.288	4.23E-02	1	1.301	41.351	1.88E-02	3
-1.917	36.981	4.44E-01	1	1.580	41.257	1.04E-03	3
-1.909	43.324	4.18E-02	1	2.085	41.356	8.52E-03	3
-0.924	37.568	5.95E-02	1	2.086	41.605	1.33E-01	3
-0.800	40.783	4.58E-02	1	2.156	41.448	9.31E-02	3
-0.387	40.996	3.23E-01	1	2.227	41.430	9.57E-03	3
0.002	39.947	4.98E-03	1	2.326	41.524	5.64E-03	3
1.183	41.111	2.35E-03	1	-5.933	43.583	5.44E-03	4
1.217	41.100	1.58E-02	1	-5.750	43.517	2.92E-03	4
1.217	41.175	2.90E-01	1	-3.559	40.474	3.39E-01	8
1.431	38.922	1.67E-01	1	2.078	41.297	1.79E-01	8
1.850	42.167	3.89E-02	1	-8.670	42.416	2.77E-02	9
3.086	39.806	2.99E-01	1	-8.442	43.174	6.81E-03	9
4.260	39.898	4.10E-02	1	-3.611	43.433	1.19E-02	9
-15.411	27.992	2.75E-02	3	-3.599	40.336	1.23E-02	9
-8.670	42.416	2.36E-02	3	-2.970	43.250	3.79E-03	9
-8.437	42.349	3.88E-03	3	-2.938	35.305	4.40E-04	9
-7.722	42.082	2.56E-02	3	1.178	41.160	1.95E-03	9
-7.474	43.701	1.94E-02	3	1.260	41.120	2.24E-03	9
-7.463	43.702	2.95E-01	3	2.229	41.414	6.64E-02	9
-7.441	42.684	1.14E-03	3	2.442	41.574	2.18E-03	9
-6.958	37.225	6.41E+01	3	2.683	39.645	1.74E-03	9
-6.917	37.267	2.04E-02	3	2.832	42.026	3.96E-04	9
-6.733	43.533	2.94E-02	3	5.815	43.493	1.31E-03	9
-6.336	38.562	6.55E-02	3				

Tabla H.6. Localización y magnitud de las fuentes puntuales de emisión de Cr para el año 2009							
LONGITUD	LATITUD.	EMIS (Mg)	SNAP	LONGITUD	LATITUD.	EMIS (Mg)	SNAP
-17.767	28.667	1.41E-01	1	-6.124	36.685	1.77E-01	3
-16.491	28.084	6.94E-01	1	-5.930	43.580	1.64E-02	3
-16.375	28.350	5.35E-01	1	-5.889	37.303	2.72E-01	3
-16.260	28.450	2.41E-01	1	-5.833	37.334	3.69E-01	3
-15.442	27.917	5.64E-01	1	-5.750	43.517	7.47E-01	3
-15.425	28.030	7.37E-01	1	-5.569	42.604	4.36E-01	3
-13.843	28.503	2.13E-01	1	-4.082	43.360	2.75E-03	3
-13.515	28.978	4.23E-01	1	-4.058	43.358	2.71E-03	3
-8.500	43.317	8.94E-03	1	-4.039	43.363	2.56E-02	3
-8.440	43.352	3.31E-01	1	-4.007	40.903	1.17E-01	3
-8.408	43.219	7.29E-02	1	-3.751	43.422	7.90E-04	3
-7.835	43.450	2.84E-01	1	-3.699	42.342	5.95E-01	3
-6.902	37.186	1.93E-01	1	-3.325	40.508	3.45E-02	3
-6.589	42.550	1.21E-01	1	-3.260	40.561	1.29E-01	3
-6.517	42.833	1.40E-02	1	-3.260	40.562	4.54E-01	3
-6.383	43.283	4.96E-02	1	-3.256	40.565	1.28E-01	3
-5.933	43.583	1.83E-02	1	-3.167	37.417	4.96E-03	3
-5.871	43.312	6.31E-02	1	-3.114	43.211	4.99E-03	3
-5.767	43.267	4.59E-02	1	-3.003	43.323	9.58E-02	3
-5.750	43.517	8.23E-03	1	-2.961	43.145	1.85E-02	3
-5.725	43.550	1.64E-01	1	-2.948	43.147	6.10E-01	3
-5.699	43.309	3.45E-02	1	-2.670	43.185	2.79E-02	3
-5.617	42.783	3.63E-02	1	-1.663	42.128	1.84E-02	3
-5.414	36.187	1.16E-01	1	-1.392	42.221	1.77E-01	3
-5.393	36.208	5.91E-01	1	-1.281	42.586	1.10E-02	3
-5.305	35.889	1.13E-01	1	-0.958	38.715	4.77E-01	3
-4.935	38.113	3.92E-02	1	-0.894	41.612	3.96E-01	3
-4.840	42.817	4.53E-02	1	-0.822	41.692	3.88E-04	3
-4.122	38.649	1.09E-02	1	-0.584	38.887	3.49E-02	3
-4.042	38.670	5.89E-01	1	-0.548	38.916	3.60E-04	3
-4.031	38.667	4.50E-06	1	-0.533	38.906	1.91E-02	3
-3.853	39.942	5.02E-03	1	-0.246	39.644	1.24E-02	3
-3.100	43.333	6.24E-01	1	0.533	40.783	0.00E+00	3
-3.056	43.336	1.47E-02	1	1.165	41.379	2.45E-01	3
-2.948	35.288	1.06E-01	1	1.301	41.351	7.52E-02	3
-1.917	36.981	2.22E-01	1	1.580	41.257	1.19E-02	3
-1.909	43.324	2.09E-02	1	2.085	41.356	3.41E-02	3
-0.924	37.568	1.49E-01	1	2.086	41.605	5.33E-01	3
-0.800	40.783	2.29E-02	1	2.156	41.448	3.72E-01	3
-0.387	40.996	1.61E-01	1	2.227	41.430	3.83E-02	3
0.002	39.947	1.31E-02	1	2.326	41.524	2.26E-02	3
1.183	41.111	4.31E-03	1	-5.933	43.583	3.66E-02	4
1.217	41.100	3.96E-02	1	-5.750	43.517	2.62E-02	4
1.217	41.175	7.27E-01	1	-3.559	40.474	9.97E-03	8
1.431	38.922	4.18E-01	1	2.078	41.297	5.27E-03	8
1.850	42.167	2.03E-02	1	-8.670	42.416	1.39E-02	9
3.086	39.806	2.22E-01	1	-8.442	43.174	1.03E-02	9
4.260	39.898	1.02E-01	1	-3.611	43.433	3.21E-03	9
-15.411	27.992	1.10E-01	3	-3.599	40.336	1.37E-01	9
-8.670	42.416	5.89E-02	3	-2.970	43.250	4.27E-03	9
-8.437	42.349	9.70E-03	3	-2.938	35.305	6.60E-04	9
-7.722	42.082	1.03E-01	3	1.178	41.160	1.95E-03	9
-7.474	43.701	4.85E-02	3	1.260	41.120	1.76E-03	9
-7.463	43.702	7.37E-01	3	2.229	41.414	9.23E-03	9
-7.441	42.684	2.28E-03	3	2.442	41.574	1.76E-03	9
-6.917	37.267	5.09E-02	3	2.683	39.645	1.41E-02	9
-6.733	43.533	7.35E-02	3	2.832	42.026	9.13E-04	9
-6.336	38.562	2.62E-01	3	5.815	43.493	8.49E-04	9

Tabla H.7. Localización y magnitud de las fuentes puntuales de emisión de Zn para el año 2009

LONGITUD	LATITUD.	EMIS (Mg)	SNAP	LONGITUD	LATITUD.	EMIS (Mg)	SNAP
-17.767	28.667	5.65E-02	1	-5.930	43.580	7.56E-02	3
-16.491	28.084	2.78E-01	1	-5.889	37.303	1.25E+00	3
-16.375	28.350	2.14E-01	1	-5.833	37.334	1.69E+00	3
-16.260	28.450	9.64E-02	1	-5.750	43.517	1.64E+00	3
-15.442	27.917	2.26E-01	1	-5.569	42.604	2.00E+00	3
-15.425	28.030	2.95E-01	1	-4.082	43.360	1.27E-02	3
-13.843	28.503	8.51E-02	1	-4.058	43.358	1.40E-02	3
-13.515	28.978	1.69E-01	1	-4.039	43.363	1.36E-01	3
-8.500	43.317	3.58E-03	1	-4.007	40.903	5.37E-01	3
-8.440	43.352	1.32E-01	1	-3.751	43.422	8.00E-05	3
-8.408	43.219	4.38E-01	1	-3.699	42.342	2.73E+00	3
-7.835	43.450	1.63E+00	1	-3.325	40.508	1.58E-01	3
-6.902	37.186	7.41E-02	1	-3.260	40.561	5.90E-01	3
-6.589	42.550	7.09E-01	1	-3.260	40.562	2.08E+00	3
-6.517	42.833	7.09E-02	1	-3.256	40.565	5.87E-01	3
-6.383	43.283	2.14E-01	1	-3.167	37.417	1.98E-03	3
-5.933	43.583	3.74E-02	1	-3.114	43.211	1.99E-03	3
-5.871	43.312	3.54E-01	1	-3.003	43.323	4.39E-01	3
-5.767	43.267	2.75E-01	1	-2.961	43.145	8.54E-02	3
-5.750	43.517	1.69E-02	1	-2.948	43.147	2.79E+00	3
-5.725	43.550	9.43E-01	1	-2.670	43.185	5.10E-02	3
-5.699	43.309	1.61E-01	1	-1.663	42.128	8.52E-02	3
-5.617	42.783	1.83E-01	1	-1.392	42.221	8.10E-01	3
-5.414	36.187	6.96E-01	1	-1.281	42.586	4.40E-03	3
-5.393	36.208	2.36E-01	1	-0.958	38.715	2.19E+00	3
-5.305	35.889	4.53E-02	1	-0.894	41.612	1.81E+00	3
-4.935	38.113	2.35E-01	1	-0.822	41.692	1.54E-04	3
-4.840	42.817	2.52E-01	1	-0.584	38.887	1.60E-01	3
-4.122	38.649	2.45E-02	1	-0.548	38.916	1.65E-03	3
-4.042	38.670	2.35E-01	1	-0.533	38.906	8.75E-02	3
-4.031	38.667	1.24E-05	1	-0.246	39.644	5.75E-02	3
-3.853	39.942	2.01E-03	1	1.165	41.379	1.12E+00	3
-3.100	43.333	2.49E-01	1	1.301	41.351	3.45E-01	3
-3.056	43.336	5.86E-03	1	1.580	41.257	5.49E-02	3
-2.948	35.288	4.23E-02	1	2.085	41.356	1.56E-01	3
-1.917	36.981	1.33E+00	1	2.086	41.605	2.44E+00	3
-1.909	43.324	1.25E-01	1	2.156	41.448	1.71E+00	3
-0.924	37.568	5.95E-02	1	2.227	41.430	1.75E-01	3
-0.800	40.783	1.37E-01	1	2.326	41.524	1.03E-01	3
-0.387	40.996	9.69E-01	1	-8.437	42.349	1.39E+00	4
0.002	39.947	4.98E-03	1	-5.933	43.583	2.38E-02	4
1.217	41.100	1.58E-02	1	-5.900	43.583	1.55E+00	4
1.217	41.175	2.90E-01	1	-5.750	43.517	5.10E-02	4
1.431	38.922	1.67E-01	1	-3.559	40.474	1.99E-01	8
1.850	42.167	1.16E-01	1	2.078	41.297	1.05E-01	8
3.086	39.806	8.25E-01	1	-8.670	42.416	2.77E-02	9
4.260	39.898	4.10E-02	1	-8.442	43.174	4.49E+00	9
-15.411	27.992	5.03E-01	3	-3.611	43.433	2.73E-02	9
-8.670	42.416	2.36E-02	3	-3.599	40.336	9.06E-02	9
-8.437	42.349	3.87E-03	3	-2.970	43.250	3.94E+00	9
-7.722	42.082	4.70E-01	3	-2.938	35.305	5.88E-03	9
-7.474	43.701	1.94E-02	3	1.178	41.160	5.30E-01	9
-7.463	43.702	2.95E-01	3	1.260	41.120	2.42E+00	9
-7.441	42.684	2.27E-04	3	2.229	41.414	6.10E+00	9
-6.958	37.225	3.84E+01	3	2.442	41.574	2.89E+00	9
-6.917	37.267	2.04E-02	3	2.683	39.645	5.00E+00	9
-6.733	43.533	2.94E-02	3	2.832	42.026	5.13E-01	9
-6.336	38.562	1.20E+00	3	5.815	43.493	6.22E-02	9
-6.124	36.685	8.12E-01	3				

Tabla H.8. Localización y magnitud de las fuentes puntuales de emisión de Se para el año 2009

LONGITUD	LATITUD.	EMIS (Mg)	SNAP	LONGITUD	LATITUD.	EMIS (Mg)	SNAP
-17.767	28.667	5.65E-02	1	-5.930	43.580	3.07E-02	3
-16.491	28.084	2.78E-01	1	-5.889	37.303	2.04E+00	3
-16.375	28.350	2.14E-01	1	-5.833	37.334	2.77E+00	3
-16.260	28.450	9.64E-02	1	-5.750	43.517	7.22E-02	3
-15.442	27.917	2.26E-01	1	-5.569	42.604	3.27E+00	3
-15.425	28.030	2.95E-01	1	-4.082	43.360	5.15E-03	3
-13.843	28.503	8.51E-02	1	-4.058	43.358	6.23E-04	3
-13.515	28.978	1.69E-01	1	-4.039	43.363	5.80E-03	3
-8.500	43.317	3.58E-03	1	-4.007	40.903	8.79E-01	3
-8.440	43.352	1.32E-01	1	-3.751	43.422	3.95E-04	3
-8.408	43.219	1.45E-02	1	-3.699	42.342	4.46E+00	3
-7.835	43.450	5.94E-02	1	-3.325	40.508	2.59E-01	3
-6.902	37.186	7.41E-02	1	-3.260	40.561	9.66E-01	3
-6.589	42.550	2.46E-02	1	-3.260	40.562	3.40E+00	3
-6.517	42.833	3.26E-03	1	-3.256	40.565	9.60E-01	3
-6.383	43.283	1.29E-02	1	-3.167	37.417	1.98E-03	3
-5.871	43.312	1.34E-02	1	-3.114	43.211	1.99E-03	3
-5.767	43.267	9.17E-03	1	-3.003	43.323	7.19E-01	3
-5.725	43.550	3.41E-02	1	-2.961	43.145	3.46E-02	3
-5.699	43.309	8.57E-03	1	-2.948	43.147	4.57E+00	3
-5.617	42.783	8.52E-03	1	-2.670	43.185	1.18E-03	3
-5.414	36.187	2.32E-02	1	-1.663	42.128	3.45E-02	3
-5.393	36.208	2.36E-01	1	-1.392	42.221	1.33E+00	3
-5.305	35.889	4.53E-02	1	-1.281	42.586	4.40E-03	3
-4.935	38.113	7.83E-03	1	-0.958	38.715	3.58E+00	3
-4.840	42.817	9.84E-03	1	-0.894	41.612	2.97E+00	3
-4.122	38.649	3.63E-03	1	-0.822	41.692	1.54E-04	3
-4.042	38.670	2.35E-01	1	-0.584	38.887	2.62E-01	3
-3.853	39.942	2.01E-03	1	-0.548	38.916	2.70E-03	3
-3.100	43.333	2.49E-01	1	-0.533	38.906	1.43E-01	3
-3.056	43.336	5.86E-03	1	-0.246	39.644	2.33E-02	3
-2.948	35.288	4.23E-02	1	1.165	41.379	1.84E+00	3
-1.917	36.981	4.44E-02	1	1.301	41.351	5.64E-01	3
-1.909	43.324	4.20E-03	1	1.580	41.257	2.22E-02	3
-0.924	37.568	5.95E-02	1	2.085	41.356	2.56E-01	3
-0.800	40.783	4.58E-03	1	2.086	41.605	4.00E+00	3
-0.387	40.996	3.22E-02	1	2.156	41.448	2.79E+00	3
0.002	39.947	4.98E-03	1	2.227	41.430	2.87E-01	3
1.217	41.100	1.58E-02	1	2.326	41.524	1.69E-01	3
1.217	41.175	2.90E-01	1	-5.933	43.583	7.66E-03	4
1.431	38.922	1.67E-01	1	-5.750	43.517	1.61E-03	4
1.850	42.167	4.26E-03	1	-3.559	40.474	1.99E-03	8
3.086	39.806	6.25E-02	1	2.078	41.297	1.05E-03	8
4.260	39.898	4.10E-02	1	-8.442	43.174	3.43E-03	9
-15.411	27.992	8.24E-01	3	-3.611	43.433	1.47E-02	9
-8.670	42.416	2.36E-02	3	-3.599	40.336	4.05E-03	9
-8.437	42.349	3.88E-03	3	-2.970	43.250	3.01E-03	9
-7.722	42.082	7.69E-01	3	-2.938	35.305	5.09E-04	9
-7.474	43.701	1.94E-02	3	1.178	41.160	2.52E-03	9
-7.463	43.702	2.95E-01	3	1.260	41.120	1.85E-03	9
-7.441	42.684	1.14E-03	3	2.229	41.414	4.67E-03	9
-6.958	37.225	3.84E+00	3	2.442	41.574	2.21E-03	9
-6.917	37.267	2.04E-02	3	2.683	39.645	3.82E-03	9
-6.733	43.533	2.94E-02	3	2.832	42.026	3.92E-04	9
-6.336	38.562	1.97E+00	3	5.815	43.493	2.96E-04	9
-6.124	36.685	1.33E+00	3				

